

日 本 国 特 許 庁 PCT/JP 03/13531
JAPAN PATENT OFFICE

22 10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 0 2 5 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 0 2 5 0]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

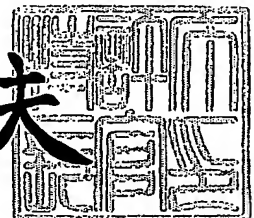
RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 9 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 4771087

【提出日】 平成14年10月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C12P 7/62
C08G 63/06

【発明の名称】 側鎖にビニル基を有するユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート共重合体、側鎖にカルボキシル基を有するユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート共重合体、及びそれらの製造方法

【請求項の数】 35

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 見目 敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 三原 知恵子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 福井 樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 矢野 哲哉

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

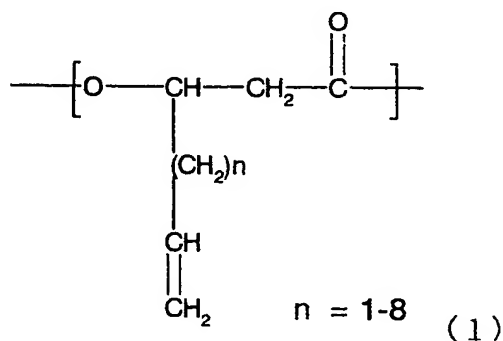
【書類名】 明細書

【発明の名称】 側鎖にビニル基を有するユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート共重合体、側鎖にカルボキシル基を有するユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート共重合体、及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

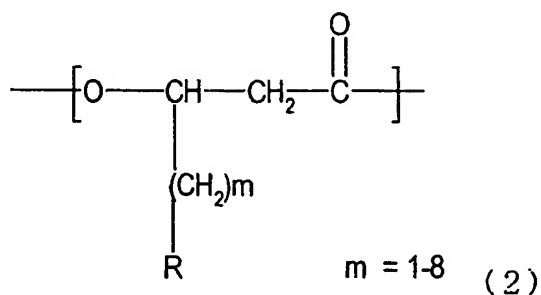
【請求項1】 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

【化1】



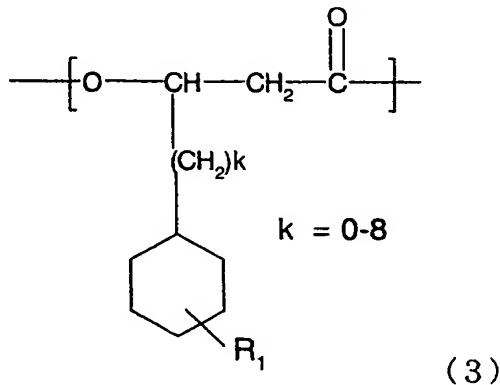
(nは、化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【化2】



(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；Rはフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびRは、ユニット毎に異なってもよい。)

【化3】

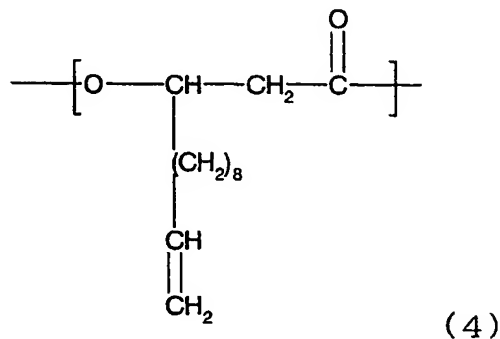


(式中、R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基である；kは、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、R₁およびkは、ユニット毎に異なってもよい。)

【請求項2】 前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットが、

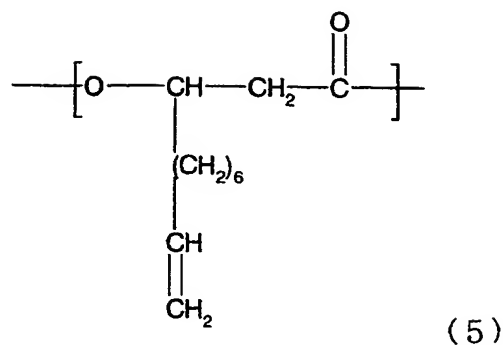
化学式(4)：

【化4】



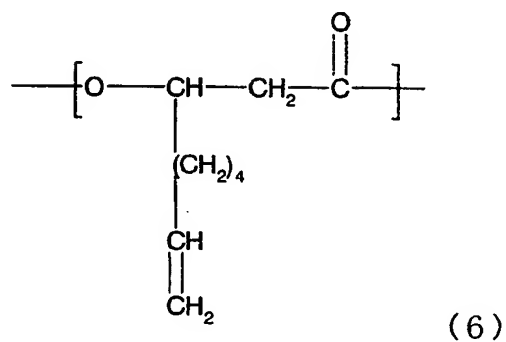
に示す3-ヒドロキシ-12-トリデセン酸ユニット、
化学式(5)：

【化 5】



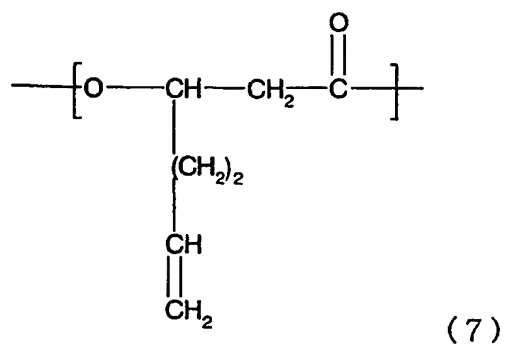
に示す 3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニット、
化学式(6):

【化 6】



に示す 3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニット、
化学式(7):

【化 7】



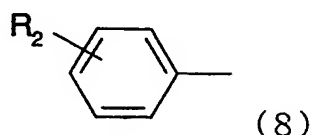
に示す 3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットのうちのいずれかであることを特

徴とする請求項 1 に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

【請求項 3】 化学式(2)における R、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

ここで、化学式(8)は、

【化 8】

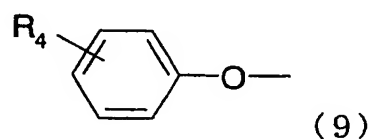


(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_3 (R_3 :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(9)は、

【化 9】

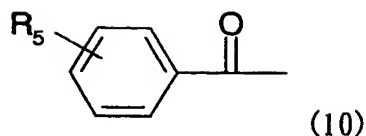


(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

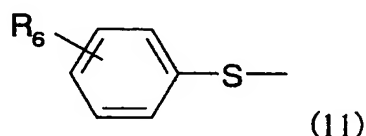
【化10】



(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

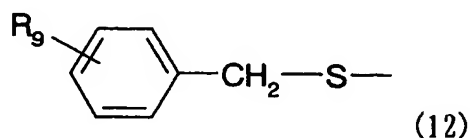
【化11】



(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_7$ 、 SO_2R_8 (R_7 :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

【化12】

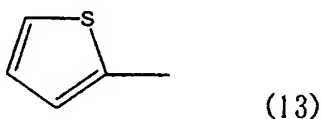


(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{10}$ 、 SO_2R_{11} (R_{10} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれ

かを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なっているもよい。))

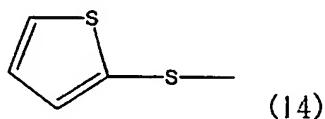
で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(13)は、

【化 1 3】



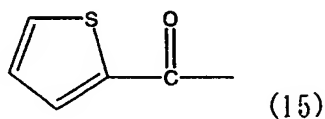
で示される 2-チエニル基であり、化学式(14)は、

【化 1 4】



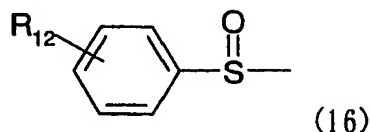
で示される 2-チエニルスルファニル基であり、化学式(15)は、

【化 1 5】



で示される 2-チエニルカルボニル基であり、化学式(16)は、

【化 1 6】

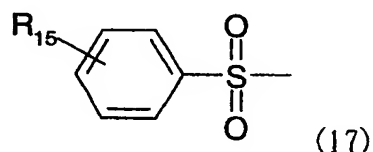


(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれ

かを表し、 R_{14} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(17)は、

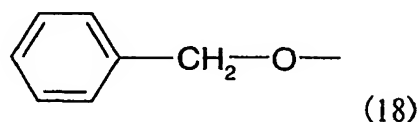
【化17】



(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{16}$ 、 SO_2R_{17} (R_{16} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、
化学式(18)は、

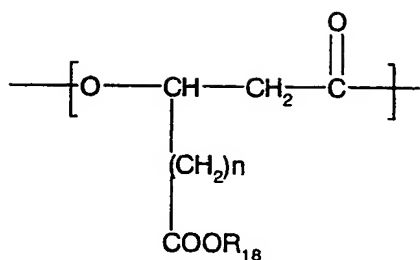
【化18】



で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【請求項4】 化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

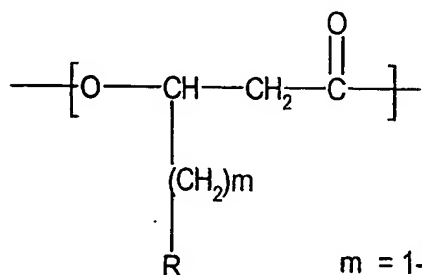
【化19】



$$n = 1-8 \quad (19)$$

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₁₈は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁₈は、ユニット毎に異なってもよい。)

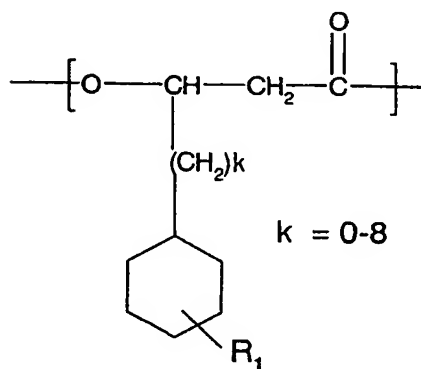
【化20】



$$m = 1-8 \quad (2)$$

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；Rはフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびRは、ユニット毎に異なってもよい。)

【化21】



$$k = 0-8$$

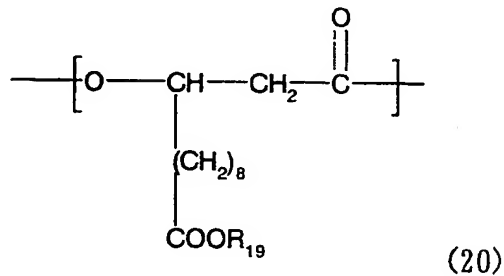
(3)

(式中、R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂

基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基である； k は、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、 R_1 及び k は、ユニット毎に異なってもよい。）

【請求項 5】 前記化学式(19)に示す 3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸ユニットが、
化学式(20)：

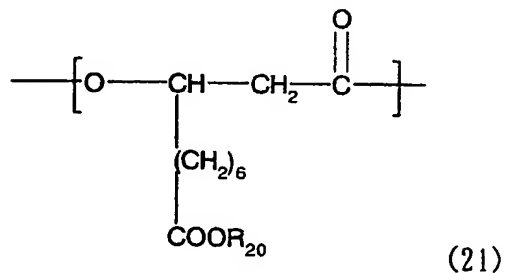
【化 2 2】



に示す 3-ヒドロキシ-11-カルボキシウンデカン酸ユニット(R_{19} は、H原子、Na原子、またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{19} は、ユニット毎に異なってもよい。)、

化学式(21)：

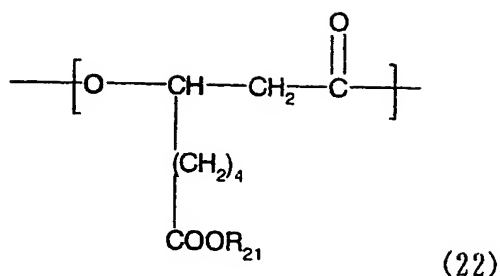
【化 2 3】



に示す 3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸ユニット(R_{20} は、H原子、Na原子またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{20} は、ユニット毎に異なってもよい。)、

化学式(22)：

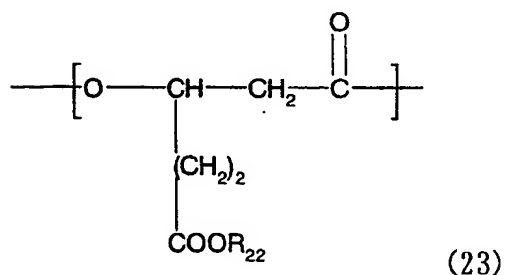
【化 2 4】



に示す 3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸ユニット (R_{21} は、H原子、Na原子またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{21} は、ユニット毎に異なってもよい。)

化学式(23):

【化 2 5】



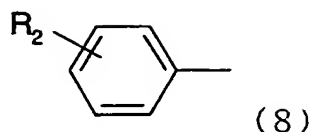
に示す 3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸ユニット (R_{22} は、H原子、Na原子、またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{22} は、ユニット毎に異なってもよい。)

のうちのいずれかであることを特徴とする請求項 4 に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体。

【請求項 6】 化学式(2)における R、即ちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかであることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体。

ここで、化学式(8)は、

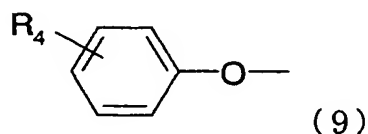
【化 26】



(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_3 (R_3 :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、
化学式(9)は、

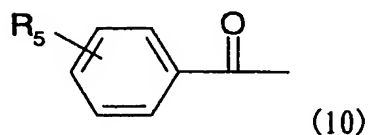
【化 27】



(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、
化学式(10)は、

【化 28】

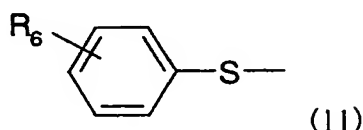


(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、

NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、R₅は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

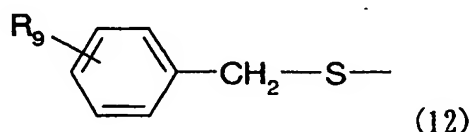
【化 29】



(式中、R₆は芳香環への置換基を示し、R₆はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₇、SO₂R₈(R₇:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₈:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₆は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

【化 30】



(式中、R₉は芳香環への置換基を示し、R₉はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₁₀、SO₂R₁₁(R₁₀:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₁₁:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₉は、ユニット毎に異なってもよい。)

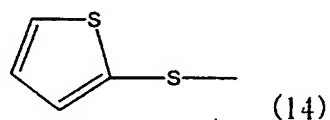
で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、
化学式(13)は、

【化 3 1】



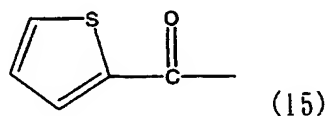
で示される 2-チエニル基であり、
化学式(14)は、

【化 3 2】



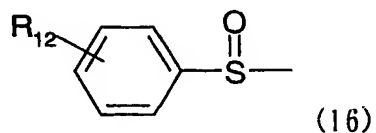
で示される 2-チエニルスルファニル基であり、
化学式(15)は、

【化 3 3】



で示される 2-チエニルカルボニル基であり、
化学式(16)は、

【化 3 4】

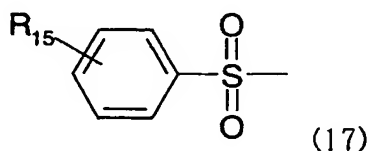


(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のい

れかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(17)は、

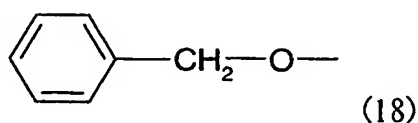
【化35】



(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、
化学式(18)は、

【化36】



で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【請求項7】 数平均分子量が1000から1000000の範囲である請求項1乃至6のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体。

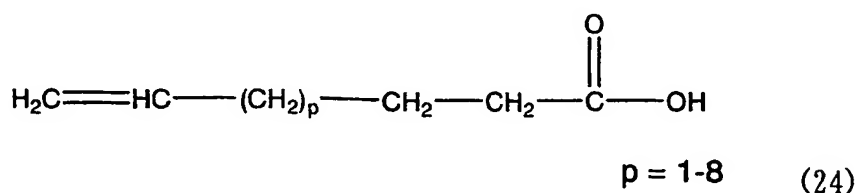
【請求項8】 化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも1種、及び、化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種、を原料として、

化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは

は化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を生産する能力を有する微生物により生合成せしめること

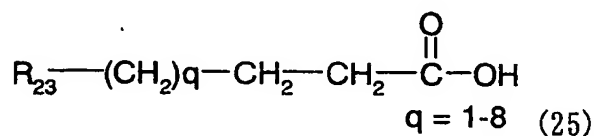
を特徴とする、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【化37】



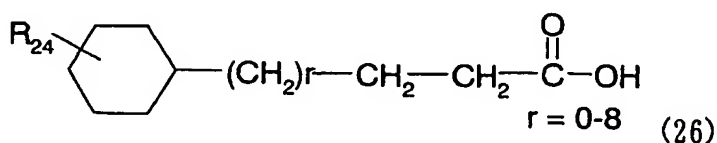
(p は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)

【化38】



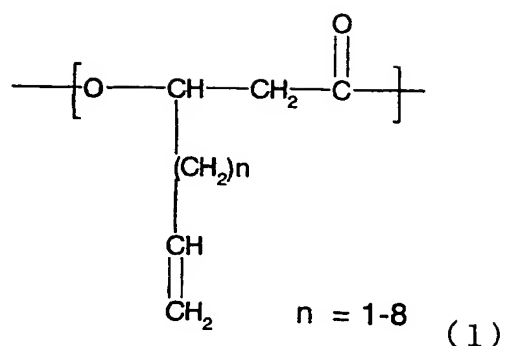
(q は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{23} はフェニル構造、或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる)

【化39】



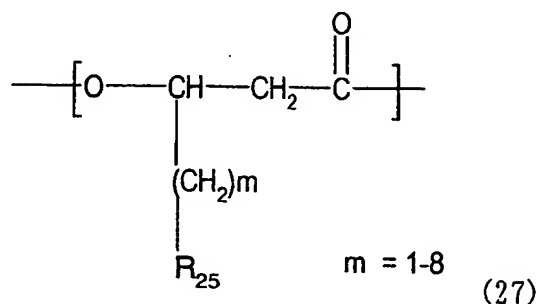
(式中、 R_{24} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{24} はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 r は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)

【化 4 0】



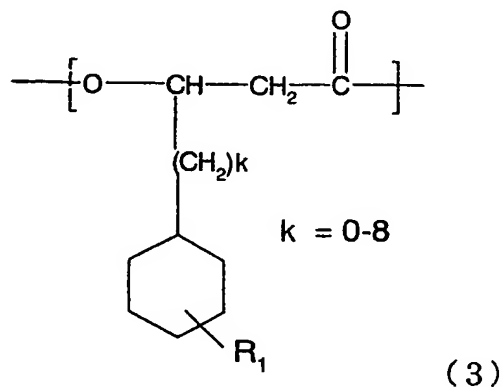
(nは、化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【化 4 1】



(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₂₅はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR₂₅は、ユニット毎に異なってもよい。)

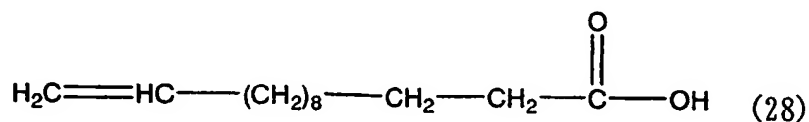
【化 4 2】



(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k は化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 R_1 は、ユニット毎に異なってもよい。)

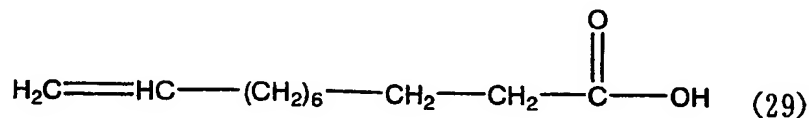
【請求項 9】 前記化学式(24)に示す ω -アルケン酸が、
化学式(28):

【化 4 3】



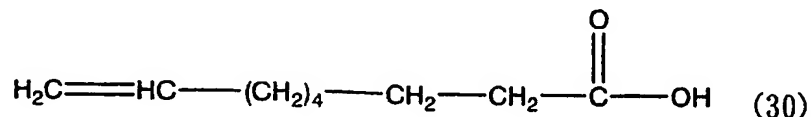
に示す12-トリデセン酸、もしくは
化学式(29):

【化 4 4】



に示す10-ウンデセン酸、もしくは
化学式(30):

【化 4 5】



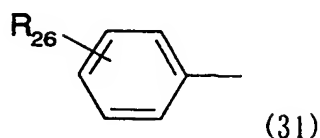
に示す 8-ノネン酸

である請求項 8 に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【請求項 10】 化学式(25)における R_{23} 及び(27)における R_{25} 、即ちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、
化学式(31)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかで示される残基の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

ここで、化学式(31)は、

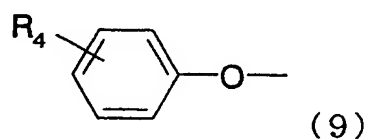
【化 4 6】



(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、
化学式(9)は、

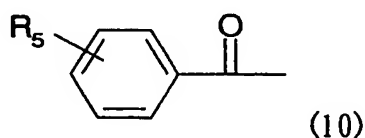
【化 4 7】



(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、
化学式(10)は、

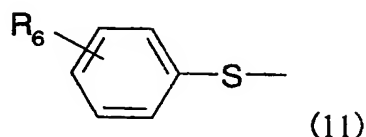
【化 4 8】



(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

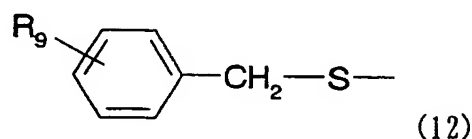
【化 49】



(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_7 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

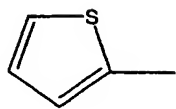
【化 50】



(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{10} 、 SO_2R_{11} (R_{10} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、
化学式(13)は、

【化 5 1】

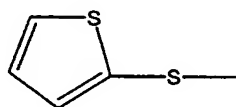


(13)

で示される 2-チエニル基であり、

化学式(14)は、

【化 5 2】

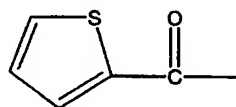


(14)

で示される 2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(15)は、

【化 5 3】

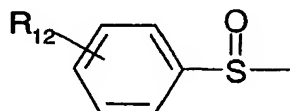


(15)

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(16)は、

【化 5 4】



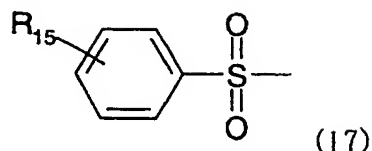
(16)

(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(17)は、

【化 5 5】

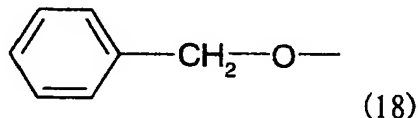


(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{16}$ 、 SO_2R_{17} (R_{16} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(18)は、

【化 5 6】



で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【請求項 1 1】 前記化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも1種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種とを含む培地中で前記微生物を培養する、請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【請求項 1 2】 前記化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも1種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種に加えて、ペプチド類、酵母エキス、有機酸或いはその塩、アミノ酸或いはその塩、糖類、炭素数4から12の直鎖アルカン酸或いはその塩のうちの少なくとも1種類を含む培地中で、前記微生物を培養する請求項 11 に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合

体の製造方法。

【請求項 13】 前記微生物の培養において、培地中に含有されるペプチド類がポリペプトンであり、また、培地中に含有される有機酸或いはその塩が、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、あるいはこれらの塩からなる群より選択される 1 つ以上の化合物であり、また、培地中に含有されるアミノ酸或いはその塩が、グルタミン酸、アスパラギン酸、或いはこれらの塩からなる群より選択される 1 つ以上の化合物であり、また、培地中に含有される糖類として、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、グリセロール、エリトリトール、キシリトール、グルコン酸、グルクロン酸、ガラクトツロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースからなる群より選択される 1 つ以上の化合物である請求項 12 に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項 14】 前記化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも 1 種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも 1 種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも 1 種とを含む培地中で前記微生物を培養し、前記微生物が産生した前記化学式(1)で示す 3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニット、及び前記化学式(27)で示すユニット、もしくは前記化学式(3)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を微生物細胞から回収する工程を有する請求項 8 乃至 13 のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項 15】 前記微生物として、シュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物を用いることを特徴とする請求項 8 乃至 14 のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項 16】 前記微生物として、シュードモナス・チコリアイ YN2 株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シュードモナス・チコリアイ H45 株(*Pseudomonas cichorii* H45; FERM BP-7374)、シュードモナス・ジェッセニイ P161 株(*Pseudomonas jessenii* P161; FERM B

P-7376)のいずれが1つ以上の株を用いる請求項15に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

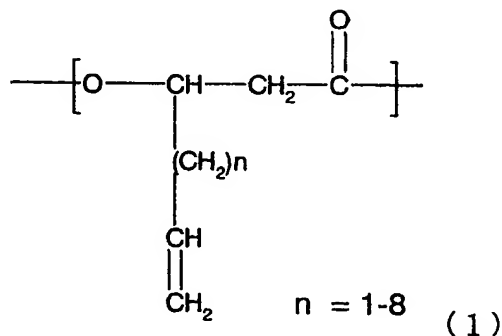
【請求項17】 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を原料として、

化学式(1)に示されるポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分を酸化開裂させることにより、

化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を生成させること

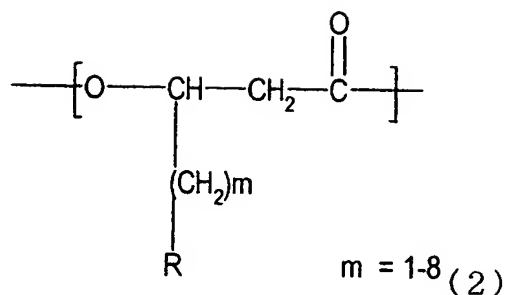
を特徴とする、化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【化57】



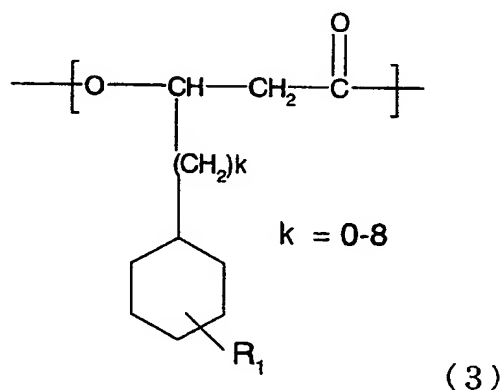
(nは、化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【化58】



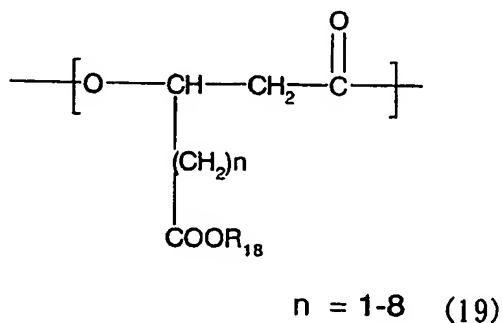
(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；Rはフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびRは、ユニット毎に異なってもよい。)

【化59】



(式中、R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基である；kは、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、R₁およびkは、ユニット毎に異なってもよい。)

【化60】



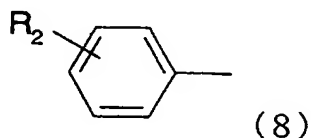
(n は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{18} は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、 n および R_{18} は、ユニット毎に異なってもよい。)

【請求項18】

化学式(2)におけるR、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかで示される残基の少なくとも1種であることを特徴とする請求項17に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

ここで、化学式(8)は、

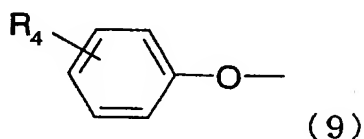
【化61】



(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $CH=CH_2$ 基、 $COOR_3$ (R_3 :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、
化学式(9)は、

【化62】

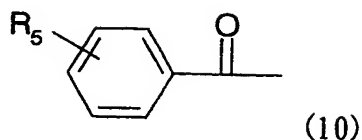


(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

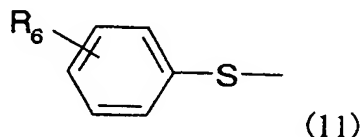
【化 6 3】



(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

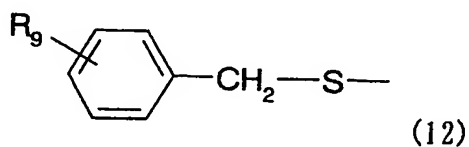
【化 6 4】



(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_7$ 、 SO_2R_8 (R_7 :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

【化 6 5】

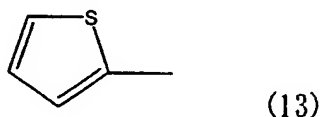


(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{10}$ 、 SO_2R_{11} (R_{10} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれか

を表し、 R_{11} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なっているもよい。)

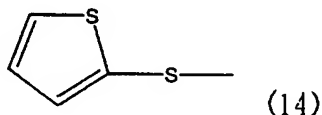
で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(13)は、

【化 6 6】



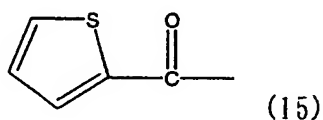
で示される 2-チエニル基であり、化学式(14)は、

【化 6 7】



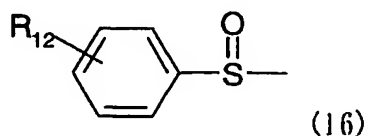
で示される 2-チエニルスルファニル基であり、化学式(15)は、

【化 6 8】



で示される 2-チエニルカルボニル基であり、化学式(16)は、

【化 6 9】



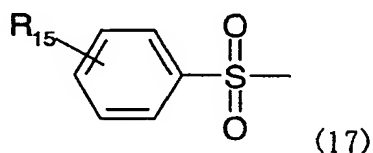
(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基

、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(17)は、

【化70】

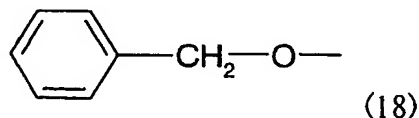


(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(18)は、

【化71】

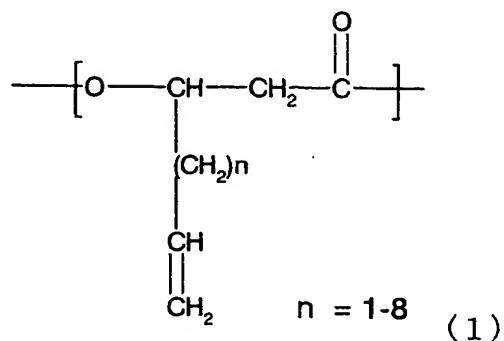


で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【請求項19】 前記、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体が、請求項8乃至16のいずれかに記載の方法で製造されたこと

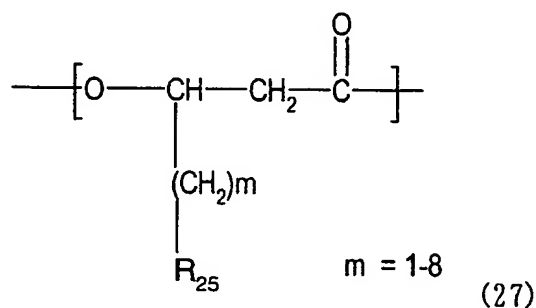
を特徴とする、請求項17または18に記載の3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体の製造方法。

【化72】



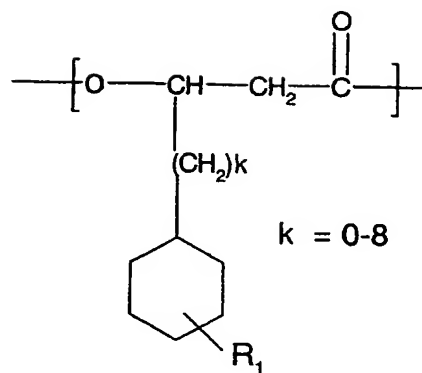
(nは、化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【化73】



(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₂₅はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR₂₅は、ユニット毎に異なってもよい。)

【化74】

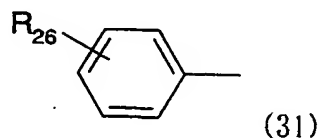


(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、また、 k は化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 R_1 は、ユニット毎に異なってもよい。)

【請求項20】 化学式(27)における R_{25} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基が、化学式(31)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)でのいずれかで示される残基の少なくとも1種であることを特徴とする請求項19に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

ここで、化学式(31)は、

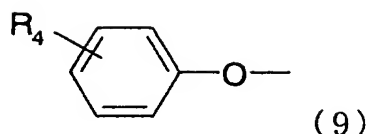
【化75】



(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、化学式(9)は、

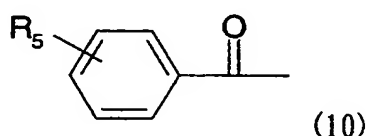
【化 7 6】



(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、
化学式(10)は、

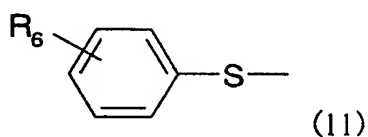
【化 7 7】



(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

【化 7 8】

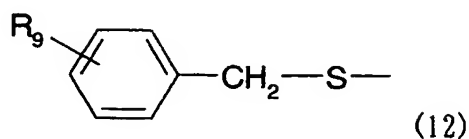


(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_7 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい)

い。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

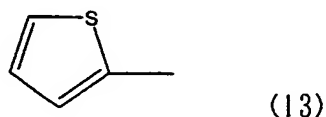
【化 7 9】



(式中、R₉は芳香環への置換基を示し、R₉はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₁₀、SO₂R₁₁(R₁₀:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₁₁:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₉は、ユニット毎に異なっているもよい。)

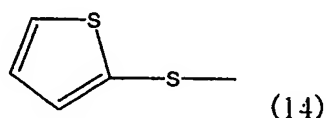
で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、
化学式(13)は、

【化 8 0】



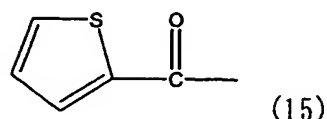
で示される 2-チエニル基であり、
化学式(14)は、

【化 8 1】



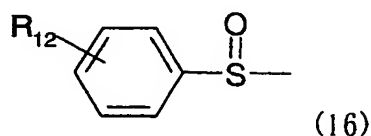
で示される 2-チエニルスルファニル基であり、
化学式(15)は、

【化 8 2】



で示される 2-チエニルカルボニル基であり、
化学式(16)は、

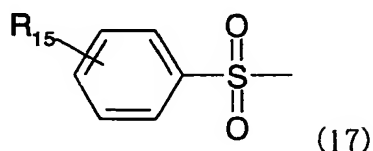
【化 8 3】



(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(17)は、

【化 8 4】

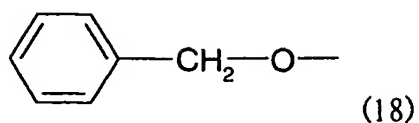


(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(18)は、

【化 8 5】

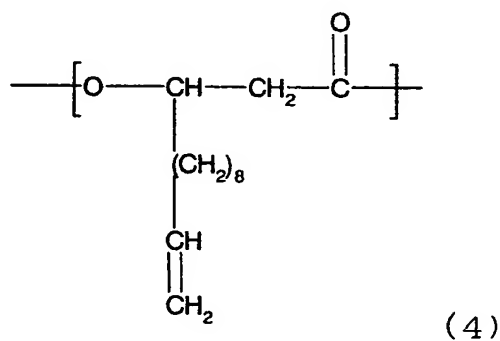


で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【請求項 21】 前記化学式(1)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットが、

化学式(4):

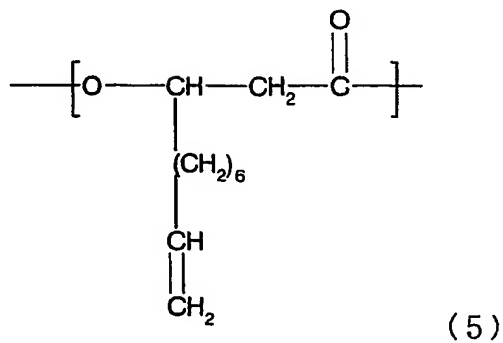
【化 8 6】



に示す 3-ヒドロキシ-12-トリデセン酸ユニット、

化学式(5):

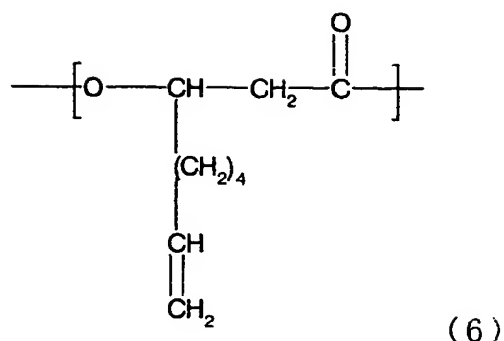
【化 8 7】



に示す 3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニット、

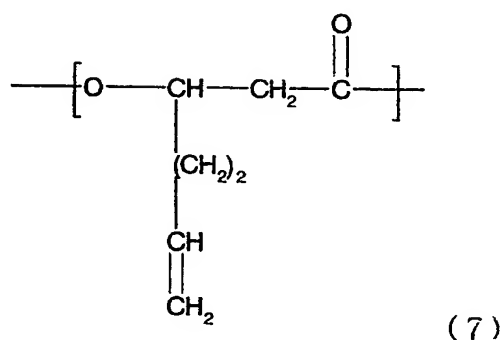
化学式(6):

【化 8 8】



に示す 3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニット、
化学式(7):

【化 8 9】



に示す 3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットのうちのいずれかであることを特徴とする、請求項17乃至20に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【請求項 2 2】 該酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過ヨウ素酸塩からなる群より選択される一つ以上の選ばれる酸化剤を用いて、酸化開裂する請求項17乃至21のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 2 3】 該酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、酸化剤として過マンガン酸塩を用いて、酸性条件下で酸化開裂する請求項22に記載の製造方法。

【請求項 2 4】 該酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、オゾンを用いる請求項17乃至21のいずれかに記載の製造方法。

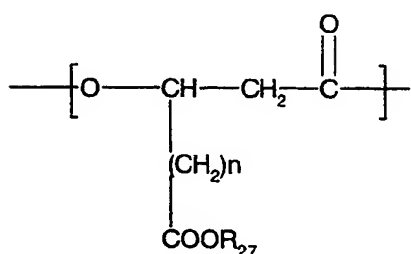
【請求項 25】 化学式(32)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す 3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を原料として、

化学式(32)に示されるポリヒドロキシアлкаノエートを酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により、

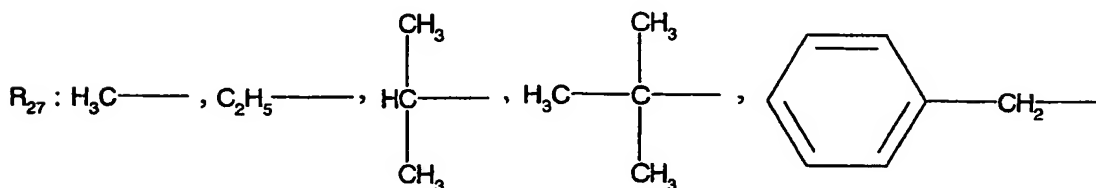
化学式(19)に示す 3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す 3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を生成させること

を特徴とする、化学式(19)に示す 3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す 3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【化 90】



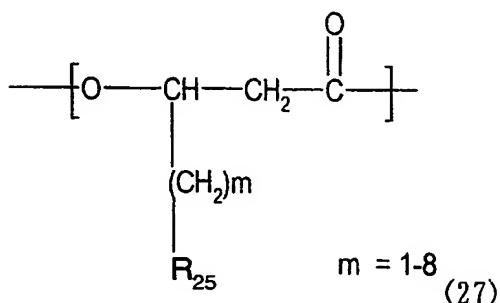
$n = 1-8 \quad (32)$



(n は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{27} は、式中に示した残

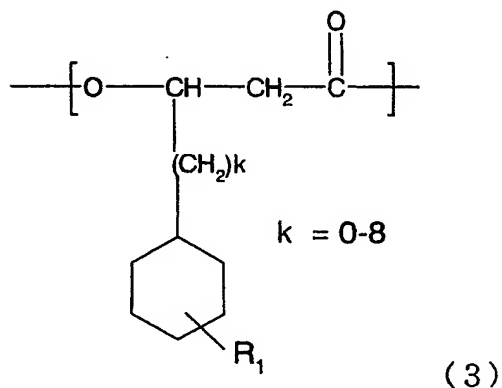
基のいずれかである；複数のユニットが存在する場合、 n および R_{27} は、ユニット毎に異なってもよい。）

【化 9 1】



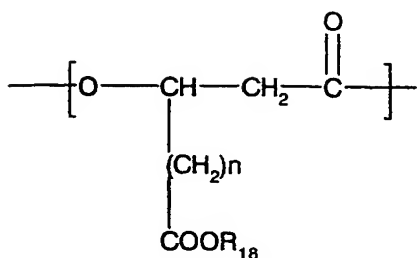
(m は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{25} はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、 m および R_{25} は、ユニット毎に異なってもよい。)

【化 9 2】



(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、また、 k は化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 R_1 は、ユニット毎に異なってもよい。)

【化93】

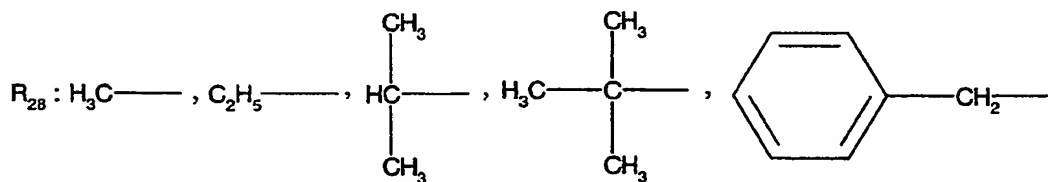
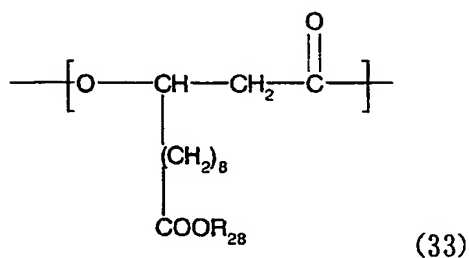


$$n = 1-8 \quad (19)$$

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₁₈は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁₈は、ユニット毎に異なってもよい。)

【請求項26】 前記化学式(32)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニットが、
化学式(33)：

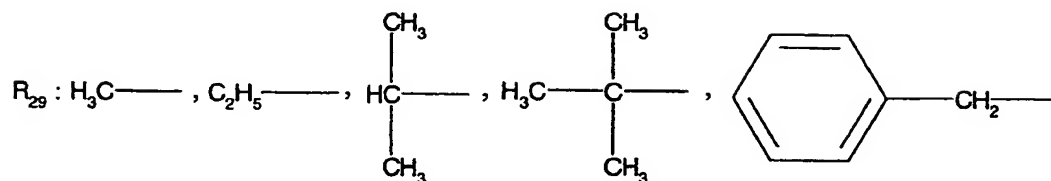
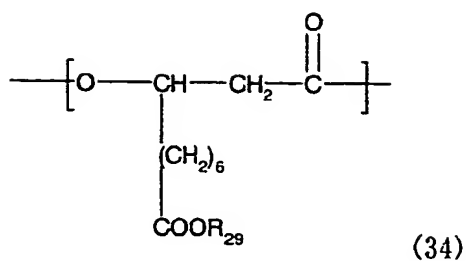
【化94】



に示す3-ヒドロキシ-11-アルコキシカルボニルウンデカン酸ユニット(R₂₈は、式の中に示した残基のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)、

化学式(34)：

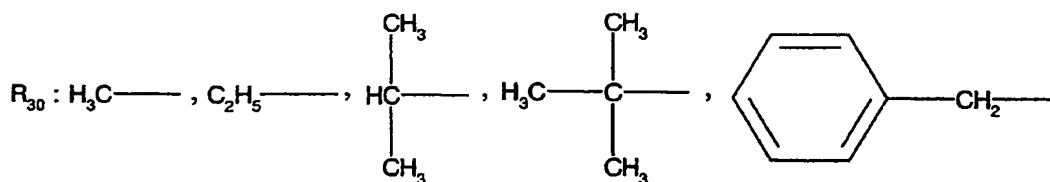
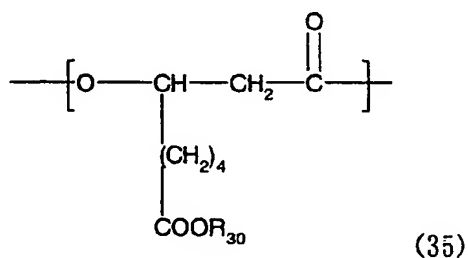
【化 9 5】



に示す 3-ヒドロキシ-9-アルコシカルボニルノナン酸ユニット (R₂₉は、式中に示した残基のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)、

化学式(35):

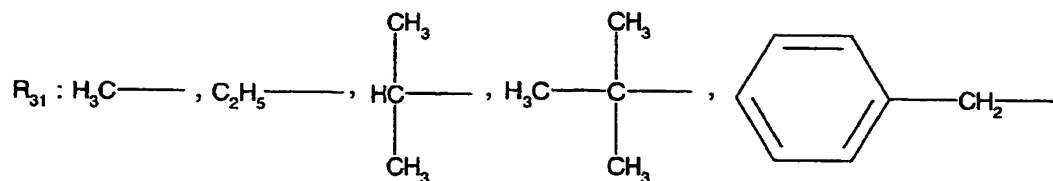
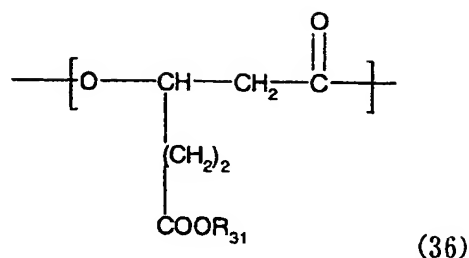
【化 9 6】



に示す 3-ヒドロキシ-7-アルコシカルボニルヘプタン酸ユニット (R₃₀は、式中に示した残基のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)、

化学式(36):

【化 9 7】



に示す 3-ヒドロキシ-5-アルコシカルボニル吉草酸ユニット (R_{31} は、式中に示した残基のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

のうちのいずれかであることを特徴とする、請求項 25 に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

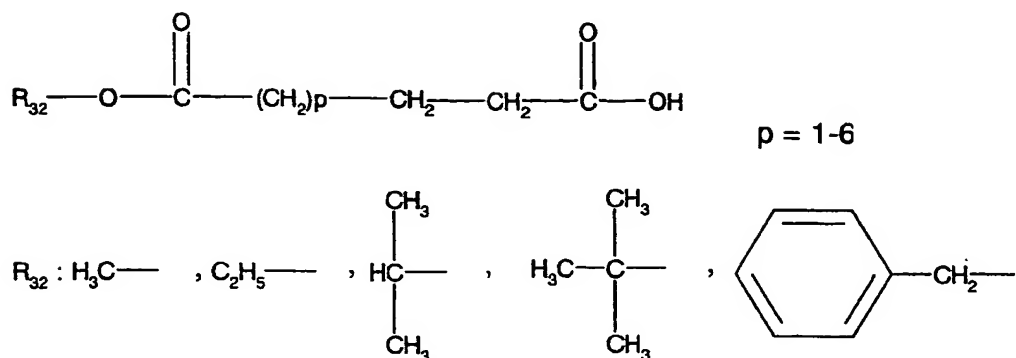
【請求項 27】 前記、化学式 (32) に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルコシカルボニルアルカン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式 (27) に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式 (3) に示す 3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体が、

化学式 (37) で示すジカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも 1 種、及び、化学式 (25) で示す化合物の少なくとも 1 種もしくは化学式 (26) で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも 1 種、を原料として、

化学式 (32) に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルコシカルボニルアルカン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式 (27) に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式 (3) に示す 3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を生産する能力を有する微生物により生合成されたものである、請求項 25 または 26 に記載の 3-ヒドロキシ- ω -カルボキシルアルカン酸を少な

くとも分子中に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

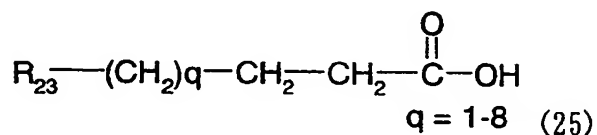
【化 9 8】



(37)

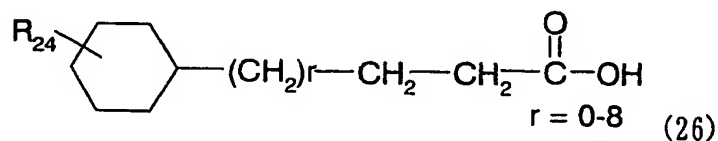
(p は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{32} は、式中に示した残基のいずれかである。)

【化 9 9】



(q は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{23} はフェニル構造、或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる)

【化 1 0 0】

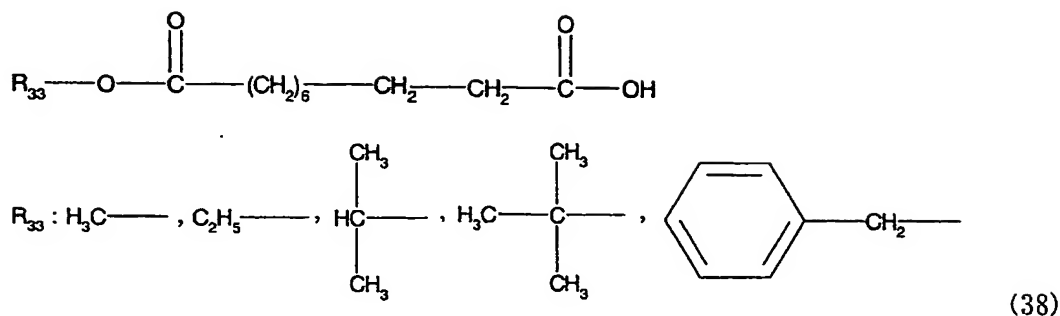


(式中、 R_{24} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{24} はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、 r は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)

【請求項 2 8】 前記化学式(37)に示すジカルボン酸モノエステル化合物が、

化学式(38):

【化101】

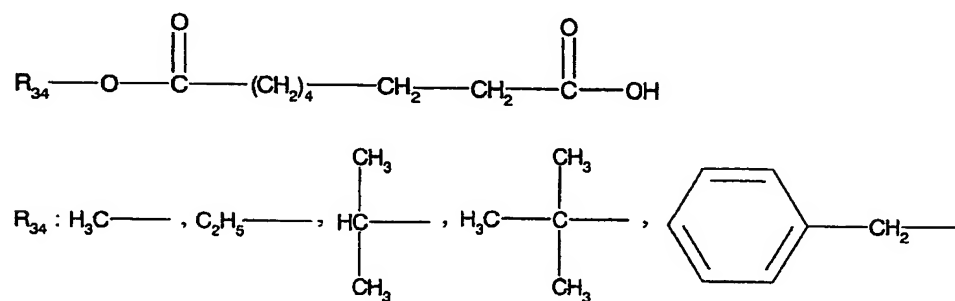


(R₃₃は、式中に示した残基のいずれかである。)

に示すセバシン酸モノエステル化合物、もしくは

化学式(39):

【化102】



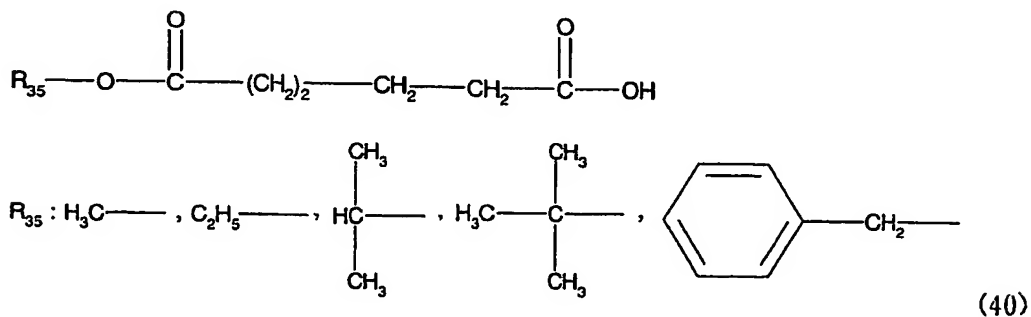
(39)

(R₃₄は、式中に示した残基のいずれかである。)

に示すスペリン酸モノエステル化合物、もしくは

化学式(40):

【化103】



(R₃₅は、式中に示した残基のいずれかである。)

に示すアジピン酸モノエステル化合物、

である請求項27に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項29】 前記化学式(37)で示すジカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも1種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種、もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種とを含む培地中で前記微生物を培養することにより前記化学式(32)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニット含有ポリヒドロキシアルカノエート共重合体を生合成する、請求項27または28に記載の3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項30】 前記化学式(37)で示すジカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも1種を含み、かつ、化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種、前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種に加えて、ペプチド類、酵母エキス、有機酸或いはその塩、アミノ酸或いはその塩、糖類、炭素数4から12の直鎖アルカン酸或いはその塩のうちの少なくとも1種類を含む培地中で、前記微生物を培養する、請求項29に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項31】 前記微生物の培養において、培地中に含有されるペプチド類がポリペプトンであり、また、培地中に含有される有機酸或いはその塩が、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、あるいはこれらの塩からなる群より選択される1つ以上の化合物であり、また、培地中に含有されるアミノ酸或いはその塩が、グルタミン酸、アスパラギン酸、或いはこれらの塩からなる群より選択される1つ以上の化合物であり、また、培地中に含有される糖類として、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、グリセロール、エリトリトール、キシリトール、グルコン酸、グルクロン酸、ガラクツロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースからなる群より選択される1つ以上の化合物である請求項30に記載のポリヒドロ

キシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項 3 2】 前記化学式(37)で示すジカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも 1 種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも 1 種、もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも 1 種とを含む培地中で前記微生物を培養し、前記微生物が産生した前記化学式(32)で示す 3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニット、及び前記化学式(27)で示す 3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニット、もしくは前記化学式(3)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を微生物細胞から回収する工程を有する請求項 27 乃至 31 のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

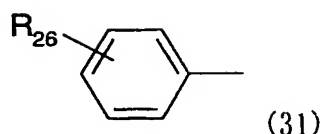
【請求項 3 3】 前記微生物として、シュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物を用いることを特徴とする請求項 27 乃至 32 のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項 3 4】 前記微生物として、シュードモナス・チコリアイ YN 2 株(*Pseudomonas cichorii* YN 2; FERM BP-7375)、シュードモナス・チコリアイ H45 株(*Pseudomonas cichorii* H45; FERM BP-7374)、シュードモナス・ジェッセニイ P161 株(*Pseudomonas jessenii* P161; FERM BP-7376)のいずれか 1 つ以上の株を用いる請求項 33 に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【請求項 3 5】 化学式(27)における R₂₅及び(25)における R₂₃、即ちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(31)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかで示される残基の少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 25 乃至 34 のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

ここで、化学式(31)は、

【化104】

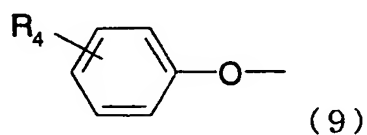


(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $CH=CH_2$ 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(9)は、

【化105】

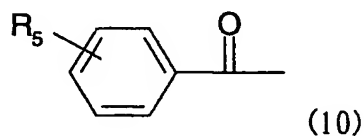


(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

【化106】



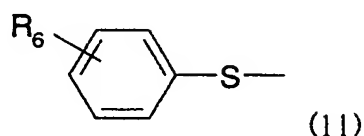
(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基で

あり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(11)は、

【化107】

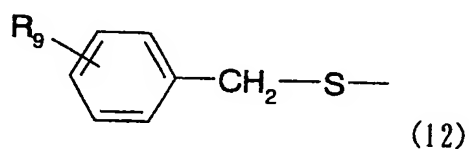


(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_7 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(12)は、

【化108】

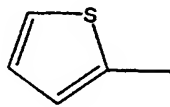


(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{10} 、 SO_2R_{11} (R_{10} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(13)は、

【化109】

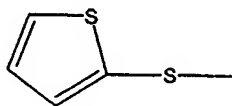


(13)

で示される 2-チエニル基であり、

化学式(14)は、

【化110】

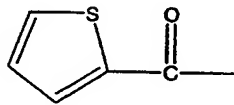


(14)

で示される 2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(15)は、

【化111】

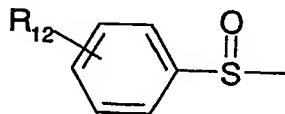


(15)

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(16)は、

【化112】



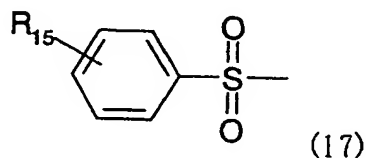
(16)

(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれ

かを表し、 R_{14} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、化学式(17)は、

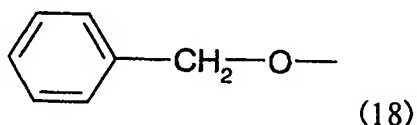
【化 1 1 3】



(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{16}$ 、 SO_2R_{17} (R_{16} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、化学式(18)は、

【化 1 1 4】



で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二重結合を有する新規なユニットを含むポリヒドロキシアリカノエ

ート(以下、PHAと略すこともある)共重合体と、微生物を利用するその製造方法、さらに前記共重合体から誘導され、カルボキシル基またはその塩を有する新規なユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体とその製造方法に関する。

【0002】

【背景技術】

これまで、多くの微生物が、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸(PHB)あるいはその他のポリ-3-ヒドロキシアлкаノエート(PHA)を生産し、その菌体内に蓄積することが報告されている(「生分解性プラスチックハンドブック」, 生分解性プラスチック研究会編, (株)エヌ・ティー・エス, P178-197(1995)(非特許文献1)。これらPHAなどの微生物が産生するポリマーは、従来のプラスチックと同様に、溶融加工等により各種製品の生産に利用することができる。さらに、微生物が産生するポリマー、例えば、PHAなどは、生分解性を有しており、自然界の微生物により完全分解されるという利点を有している。従って、例えば、微生物が産生するPHAは、廃棄した際、従来の多くの合成高分子化合物のように自然環境にそのまま残留し、汚染を引き起こす要因となることがない。また、微生物が産生するPHAは、一般に生体適合性にも優れており、医療用軟質部材等としての応用も期待されている。

【0003】

このような微生物産生PHAは、その生産に用いる微生物の種類や培地組成、培養条件等により、様々な組成や構造のものとなり得ることが知られており、これまで主に、PHAの物性の改良という観点から、このような組成や構造の制御に関する研究がなされてきた。

【0004】

[1]まず、3-ヒドロキシ酪酸(以下、3HBと略す)をはじめとする比較的簡単な構造のモノマーユニットを重合させたPHAの生合成としては、次のものが挙げられる。

【0005】

(a) 3HBと3-ヒドロキシ吉草酸(以下3HV)を含むもの

特公平 6-15604号公報、特公平 7-14352号公報、特公平 8-19227号公報等 ;
特開平 5-7492号公報(特許文献 1 ~ 4)

(b) 3 H B と 3-ヒドロキシヘキサン酸(以下 3 H H_x)を含むもの

特開平 5-93049号公報、及び特開平 7-265065号公報(特許文献 5、6)

(c) 3 H B と 4-ヒドロキシ酪酸(以下 4 H B)を含むもの

特開平 9-191893号公報(特許文献 7)

(d) 炭素数 6 から 12 までの 3-ヒドロシアルカノエートを含むもの

特許公報第 2642937号(特許文献 8)

(e) 単一の脂肪酸を炭素源とした合成。生産物は(d)とほぼ同様

Appl. Environ. Microbiol, 58(2), 746(1992)(非特許文献 2)

等が挙げられる。これらはいずれも微生物による炭化水素等の β 酸化や糖からの脂肪酸合成により合成された、いずれも側鎖にアルキル基を有するモノマーユニットからなる P H A、即ち、「usual P H A」である。

【 0 0 0 6 】

[2]しかし、このような微生物産生 P H A のより広範囲な応用、例えば機能性ポリマーとしての応用を考慮した場合、アルキル基以外の置換基を側鎖に導入した P H A 「unusual P H A」が極めて有用であることが期待される。置換基の例としては、芳香環を含むもの(フェニル基、フェノキシ基、など)や、不飽和炭化水素、エステル基、アリル基、シアノ基、ハロゲン化炭化水素、エポキシドなどが挙げられる。これらの中でも、特に、芳香環を有する P H A の研究が盛んになされている。

【 0 0 0 7 】

(a) フェニル基もしくはその部分置換体を含むもの

Makromol. Chem., 191, 1957-1965(1990)(非特許文献 3)及び Macromolecules, 24, 5256-5260(1991)(非特許文献 4)には、5-フェニル吉草酸を基質として、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)が 3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸をユニットとして含む P H A を生産することが報告されている。

【 0 0 0 8 】

Macromolecules, 29, 1762-1766(1996) (非特許文献 5) には、5-(4'-トリル)吉草酸を基質として、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)が 3-ヒドロキシ-5-(4'-トリル)吉草酸をユニットとして含む P H A を生産することが報告されている。

【0 0 0 9】

Macromolecules, 32, 2889-2895(1999) (非特許文献 6) には、5-(2', 4'-ジニトロフェニル)吉草酸を基質として、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)が 3-ヒドロキシ-5-(2', 4'-ジニトロフェニル)吉草酸及び 3-ヒドロキシ-5-(4'-ニトロフェニル)吉草酸をユニットとして含む P H A を生産することが報告されている。

【0 0 1 0】

(b) フェノキシ基もしくはその部分置換体を含むもの

Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672(1994) (非特許文献 7) には、11-フェノキシウンデカン酸を基質として、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)が 3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸と 3-ヒドロキシ-9-フェノキシノナン酸の P H A コポリマーを生産することが報告されている。

【0 0 1 1】

特許公報第 2989175 号 (特許文献 8) には、3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3 H 5 (M F P) P) ユニットあるいは 3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3 H 5 (D F P) P) ユニットからなるホモポリマー、少なくとも 3 H 5 (M F P) P ユニットあるいは 3 H 5 (D F P) P ユニットの含有するコポリマー；これらのポリマーを合成するシュードモナス・プチダ；シュードモナス属を用いた前記のポリマーの製造法に関する発明がされている。加えて、その効果として、置換基をもつ長鎖脂肪酸を資化して、側鎖末端が 1 から 2 個のフッ素原子が置換したフェノキシ基をもつポリマーを合成することができ、融点が高く良い加工性を保持しながら、立体規則性、撥水性を与えることができるとしている。

【0 0 1 2】

このユニット中の芳香環上にフッ素置換を有するフッ素置換 P H A 以外に、ユ

ニット中の芳香環上にシアノ基やニトロ基が置換したPHAの研究もなされている。

【0013】

Can. J. Microbiol., 41, 32-43(1995) (非特許文献8)及び Polymer International, 39, 205-213(1996) (非特許文献9)には、シュードモナス オレオボラン ス(*Pseudomonas oleovorans*) ATCC 29347株及びシュードモナス プチダ(*Pseudomonas putida*) KT 2442株を用いて、オクタン酸と6-(p-シアノフェノキシ)ヘキサン酸あるいは6-(p-ニトロフェノキシ)ヘキサン酸を基質として、3-ヒドロキシ-6-(p-シアノフェノキシ)ヘキサン酸あるいは3-ヒドロキシ-6-(p-ニトロフェノキシ)ヘキサン酸をモノマーユニットとして含むPHAの生産が報告されている。

【0014】

これらの報告は側鎖がアルキル基である一般的なPHAとは異なり、いずれもPHAの側鎖に芳香環を有しており、それに由来する物性を有するポリマーを得る上で有益である。

【0015】

[3]また新たなカテゴリーとして、単に物性の変化に留まらず、側鎖に適当な官能基を有するPHAを生産し、その官能基を利用して新たな機能を生み出そうとする研究も行なわれている。

【0016】

そのための具体的な方法として、ユニット中にブロモ基やビニル基のような付加反応などにおける反応性が高い活性基を有するPHAを生産し、活性基を利用した化学変換により任意の官能基をポリマー側鎖に導入し、多機能のPHAを得ることを目的とした研究も行われている。

【0017】

Macromol. Rapid Commun., 20, 91-94(1999) (非特許文献10)には、シュードモナス オレオボラン ス(*Pseudomonas oleovorans*)を用いて、側鎖にブロモ基を有するPHAを生産し、アセチル化マルトースのチオール化物を側鎖に修飾し、その溶解性や親水性の異なるPHAを合成したことが報告されている。

【0018】

Polymer, 41, 1703-1709 (2000) (非特許文献11)には、シュードモナス・オレオボランス (*Pseudomonas oleovorans*) を用いて、10-ウンデセン酸を基質として、側鎖末端に不飽和結合(ビニル基)を有する3-ヒドロキシアルケン酸をモノマーユニットとして含むPHAを生産した後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化反応により合成した側鎖末端にジオールを有する3-ヒドロキシアルカン酸がメタノール、アセトン-水(80/20, v/v)混合溶媒、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒に可溶化し、クロロホルム、テトラヒドロフラン、アセトン等の非極性溶媒に不溶化するといった、溶媒への溶解性が変化したことが報告されている。

【0019】

同じく、Macromolecules, 31, 1480-1486 (1998) (非特許文献12)には、シュードモナス・オレオボランス (*Pseudomonas oleovorans*) を用いて側鎖にビニル基を有するポリエステルを生産し、ビニル基をエポキシ化することにより、エポキシ基を側鎖に有するポリエステルを生産したことが報告されている。

【0020】

また、Polymer, 35, 2090-2097 (1994) (非特許文献13)には、ポリエステル側鎖のビニル基を利用し、ポリエステル分子内の架橋反応を行い、ポリエステルの物性を改良したことが報告されている。

【0021】

Macromolecular chemistry, 4, 289-293 (2001) (非特許文献14)には、10-ウンデセン酸を基質として、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸をモノマーユニットとして含むPHAを生産した後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化開裂反応により合成した3-ヒドロキシ-10-カルボキシデカン酸をモノマーユニットとして含むPHAについて、その分解速度の向上が認められたことが報告されている。

【0022】

さらに、ユニット中に活性基を有するPHAの物性を変化させ、ポリマーとして実際に利用していくために、活性基を有するユニット以外のユニットを含むPHA共重合体を微生物合成することが検討されており、Macromolecules, 25, 1

852-1857(1992)(非特許文献15)に、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)を用いて、11-ブロモウンデカン酸、8-ブロモオクタン酸、6-ブロモヘキサン酸といった ω -ブロモアルカン酸とn-ノナン酸の共存下で3-ヒドロキシ- ω -ブロモアルカン酸ユニットと直鎖アルカン酸ユニットを含むPHA共重合体を生産した例が報告されている。

【0023】

このように、ユニット中にブロモ基やビニル基のような反応性が高い活性基を有するPHAでは、様々な官能基の導入や、化学的変換を施すことが可能であり、また、ポリマーの架橋点ともなり得るため、活性基を有するPHAは、PHAの多機能化を図る上で非常に有効な方法であると言える。

【0024】

なお、本願発明に関連する技術としては、他に炭素-炭素の二重結合を、酸化剤により、酸化開裂してカルボン酸を得る技術に関するもの(特許文献9、非特許文献16~19)がある。

【0025】

【特許文献1】

特公平6-15604号公報

【特許文献2】

特公平7-14352号公報

【特許文献3】

特公平8-19227号公報

【特許文献4】

特開平5-7492号公報

【特許文献5】

特開平5-93049号公報

【特許文献6】

特開平7-265065号公報

【特許文献7】

特開平9-191893号公報

【特許文献 8】

特許公報第2989175号

【特許文献 9】

特開昭59-190945号公報

【0 0 2 6】

【非特許文献 1】

「生分解性プラスチックハンドブック」, 生分解性プラスチック研究会編, (株)エヌ・ティー・エス, P 178-197(1995)

【非特許文献 2】

Appl. Environ. Microbiol, 58(2), 746(1992)

【非特許文献 3】

Makromol. Chem., 191, 1957-1965(1990)

【非特許文献 4】

Macromolecules, 24, 5256-5260(1991)

【非特許文献 5】

Macromolecules, 29, 1762-1766(1996)

【非特許文献 6】

Macromolecules, 32, 2889-2895(1999)

【非特許文献 7】

Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672(1994)

【非特許文献 8】

Can. J. Microbiol., 41, 32-43(1995)

【非特許文献 9】

Polymer International, 39, 205-213(1996)

【非特許文献 1 0】

Macromol. Rapid Commun., 20, 91-94(1999)

【非特許文献 1 1】

Polymer, 41, 1703-1709(2000)

【非特許文献 1 2】

Macromolecules, 31, 1480-1486 (1998)

【非特許文献 1 3】

Polymer, 35, 2090-2097 (1994)

【非特許文献 1 4】

Macromolecular chemistry, 4, 289-293 (2001)

【非特許文献 1 5】

Macromolecules, 25, 1852-1857 (1992)

【非特許文献 1 6】

J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806 (1973)

【非特許文献 1 7】

Org. Synth., 4, 698 (1963)

【非特許文献 1 8】

J. Org. Chem., 46, 19 (1981)

【非特許文献 1 9】

J. Am. Chem. Soc., 81, 4273 (1959)

【0 0 2 7】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の報告では、側鎖末端にカルボキシル基を有するモノマーユニットと側鎖に直鎖アルキル基を有するモノマーユニットとからなる P H A (usual P H A) との共重合体とのものであった。そのため、このポリマーは、ガラス転移温度が低い等の問題点があった。一方、熱的安定なポリマーとして有用であると考えられる、フェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造といった直鎖アルキル基以外の置換基を側鎖に導入した P H A 「unusual P H A」 との共重合体との報告はされておらず、そのポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法が求められていた。

【0 0 2 8】

また、ビニル基を活性基とする P H A の場合も、直鎖アルキル基を有するモノマーユニットとからなる P H A (usual P H A) との共重合体とのものであり、ガラス転移温度や融点が低く、ポリマーの加工上及び使用上好ましい物性とは言え

なかった。

【0029】

以上の点から、活性基を有するPHAの微生物による生産性が高く、活性基を有する側鎖のユニット比を制御でき、さらにポリマーとしての応用が制限されないように物性を任意に制御し得るようなPHA及びその製造方法が求められていた。

【0030】

【課題を解決するための手段】

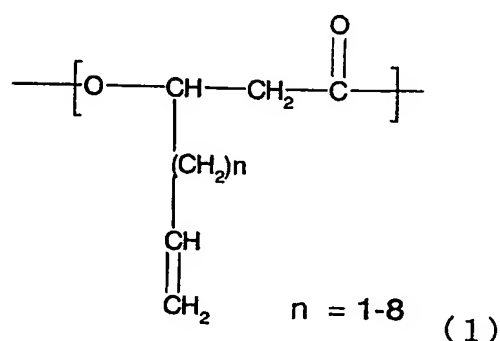
本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究の結果、反応性の高いビニル基若しくは、カルボキシル基を活性基として有するユニットと、ポリマー物性の向上に寄与できるフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のいずれかを有するユニットとを共重合したPHAを合成する方法を見出し、上述の課題を解決する本発明に至った。即ち本発明の概要は以下の通りである。

【0031】

[1] 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシアлкаノエート共重合体。

【0032】

【化115】



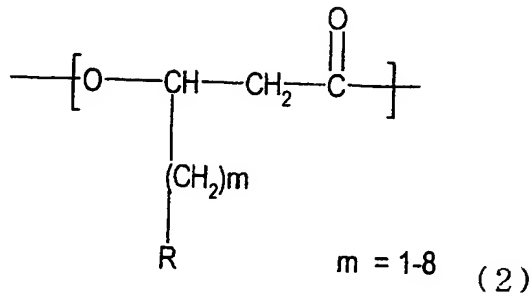
【0033】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在す

る場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【0034】

【化116】

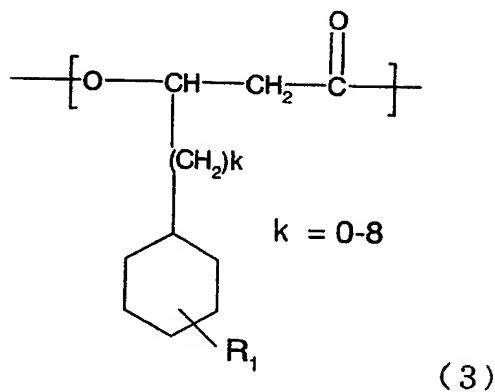


【0035】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；Rはフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびRは、ユニット毎に異なってもよい。)

【0036】

【化117】



【0037】

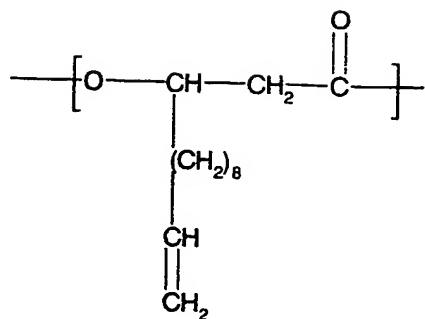
(式中、R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、kは化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、R₁およびkは、ユニット毎に異なってもよい。)

〔2〕 前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-ω-アルケン酸ユニットが、

化学式(4):

【0038】

【化118】



(4)

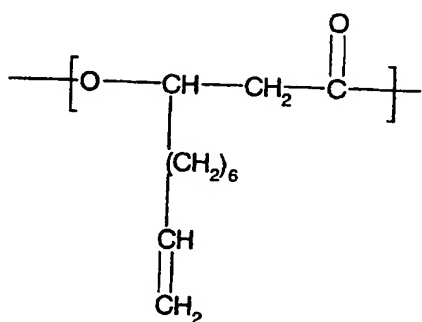
【0039】

に示す 3-ヒドロキシ-12-トリデセン酸ユニット、

化学式(5):

【0040】

【化119】



(5)

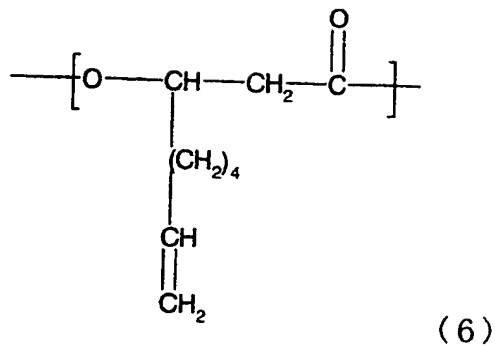
【0041】

に示す 3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニット、

化学式(6):

【0042】

【化120】

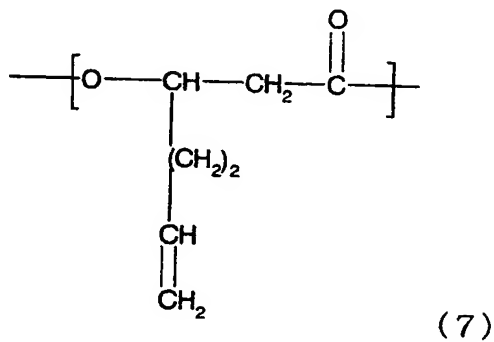


【0043】

に示す 3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニット、
化学式(7):

【0044】

【化121】



【0045】

に示す 3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットのうちのいずれかであることを特徴とする[1]に記載のポリヒドロシアルカノエート共重合体。

【0046】

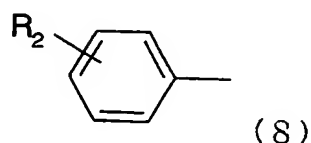
[3] 化学式(2)における R、即ち、フェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかであることを特徴とする[1]または[2]に記載のポリヒドロシアルカノエート共重合体。

【0047】

ここで、化学式(8)は、

【0048】

【化122】



【0049】

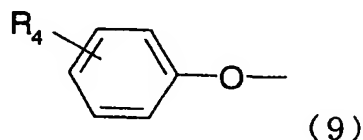
(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_3 (R_3 :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(9)は、

【0050】

【化123】



【0051】

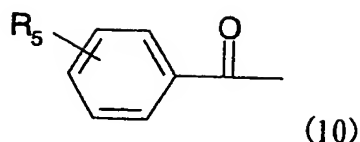
(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

【0052】

【化 1 2 4】



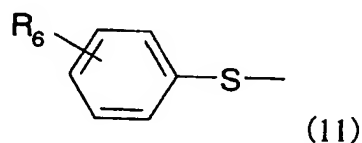
【0 0 5 3】

(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

【0 0 5 4】

【化 1 2 5】



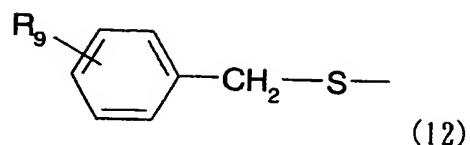
【0 0 5 5】

(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_7$ 、 SO_2R_8 (R_7 :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

【0 0 5 6】

【化126】



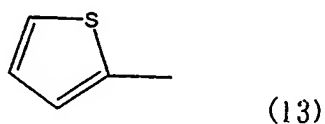
【0057】

(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{10} 、 SO_2R_{11} (R_{10} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なっているもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(13)は、

【0058】

【化127】

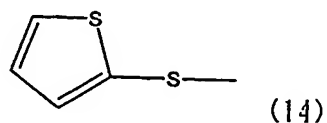


【0059】

で示される2-チエニル基であり、化学式(14)は、

【0060】

【化128】

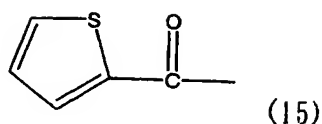


【0061】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、化学式(15)は、

【0062】

【化129】

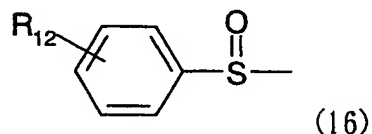


【0063】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、
化学式(16)は、

【0064】

【化130】



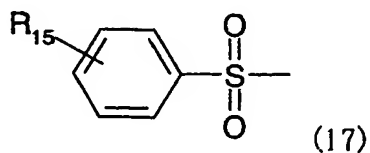
【0065】

(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(17)は、

【0066】

【化131】



【0067】

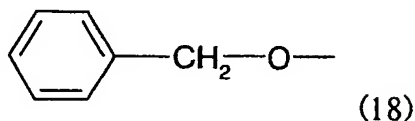
(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基

、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、化学式(18)は、

【0068】

【化132】



【0069】

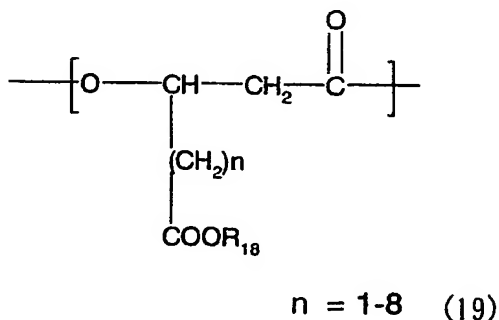
で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0070】

[4] 化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

【0071】

【化133】

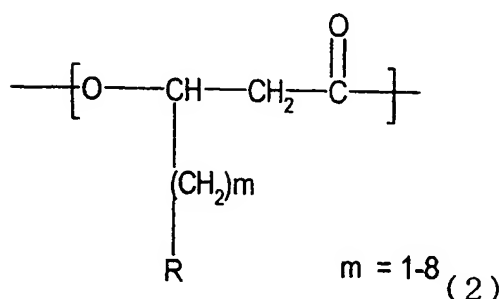


【0072】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₁₈は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁₈は、ユニット毎に異なってもよい。)

【0073】

【化134】

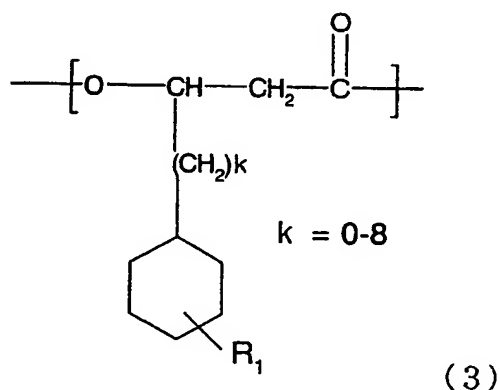


【0074】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；Rはフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびRは、ユニット毎に異なってもよい。)

【0075】

【化135】



【0076】

(式中、R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、また、kは化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数

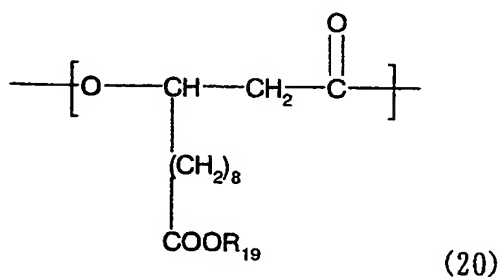
のユニットが存在する場合、 R_1 及び k は、ユニット毎に異なっていてもよい。）

[5] 前記化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸ユニットが、

化学式(20):

【0077】

【化136】



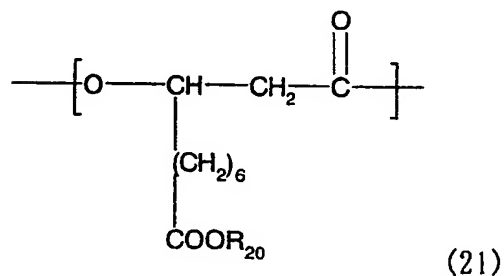
【0078】

に示す3-ヒドロキシ-11-カルボキシウンデカン酸ユニット(R_{19} は、H原子、Na原子、またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{19} は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

化学式(21):

【0079】

【化137】



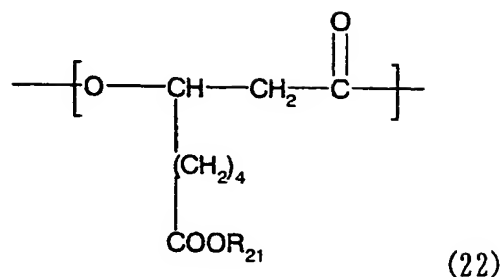
【0080】

に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸ユニット(R_{20} は、H原子、Na原子またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{20} は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

化学式(22):

【0081】

【化138】



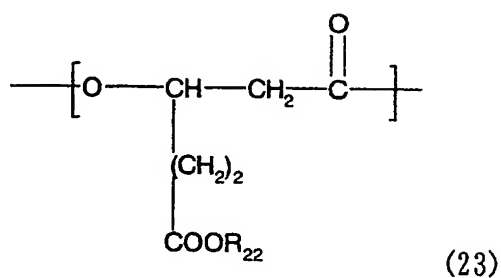
【0082】

に示す 3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸ユニット (R_{21} は、H 原子、Na 原子または K 原子であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{21} は、ユニット毎に異なってもよい。)

化学式(23):

【0083】

【化139】



【0084】

に示す 3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸ユニット (R_{22} は、H 原子、Na 原子、または K 原子であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

のうちのいずれかであることを特徴とする [4] に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体。

【0085】

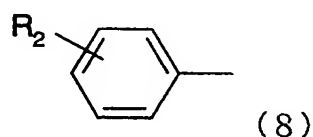
[6] 化学式(2)におけるR、即ちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかであることを特徴とする[4]または[5]に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

【0086】

ここで、化学式(8)は、

【0087】

【化140】



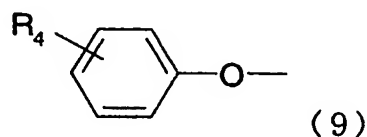
【0088】

(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $CH=CH_2$ 基、 $COOR_3$ (R_3 :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す) CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、
化学式(9)は、

【0089】

【化141】



【0090】

(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なっ

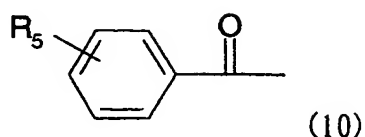
ていてもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

【0091】

【化142】



【0092】

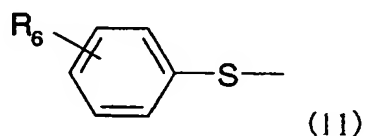
(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(11)は、

【0093】

【化143】



【0094】

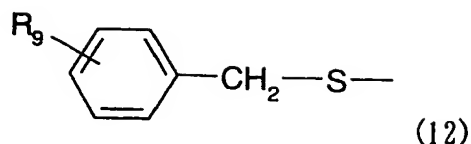
(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_7$ 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2CH$ 基または $(CH_3)_3C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(12)は、

【0095】

【化144】



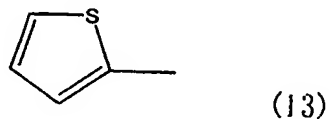
【0096】

(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{10}$ 、 SO_2R_{11} (R_{10} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(13)は、

【0097】

【化145】

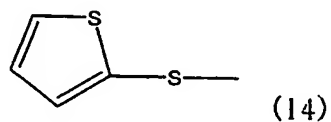


【0098】

で示される2-チエニル基であり、化学式(14)は、

【0099】

【化146】



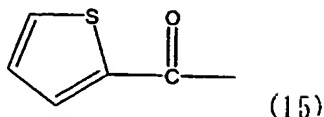
【0100】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(15)は、

【0101】

【化147】



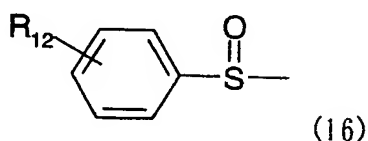
【0102】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(16)は、

【0103】

【化148】

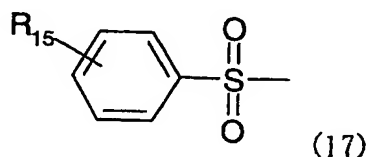


【0104】

(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、化学式(17)は、

【0105】

【化149】



【0106】

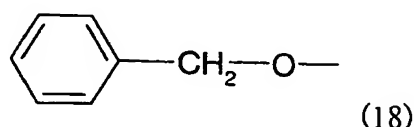
(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基

、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、化学式(18)は、

【0107】

【化150】



【0108】

で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0109】

[7] 数平均分子量が1000から1000000の範囲である[1]~[6]のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

【0110】

[8] 化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも1種、及び、化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種、を原料として、

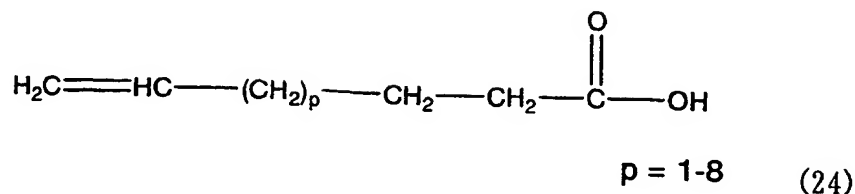
化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を生産する能力を有する微生物により生合成せしめること

を特徴とする、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン

酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体の製造方法。

【0111】

【化151】

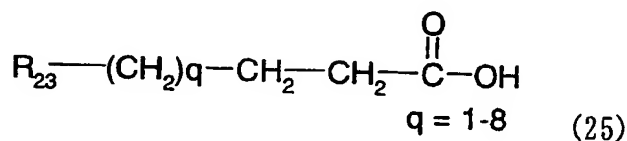


【0112】

(pは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)

【0113】

【化152】

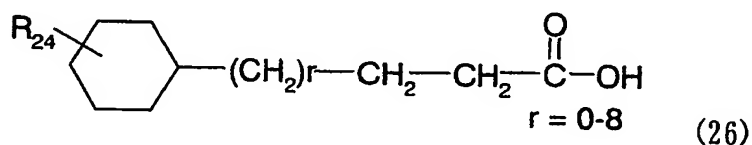


【0114】

(qは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₂₃はフェニル構造、或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる)

【0115】

【化153】

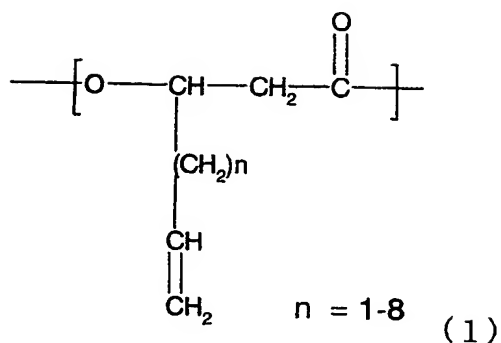


【0116】

(式中、R₂₄はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₂₄はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、rは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)

【0117】

【化154】

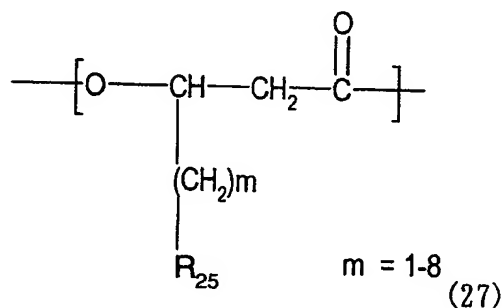


【0118】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【0119】

【化155】

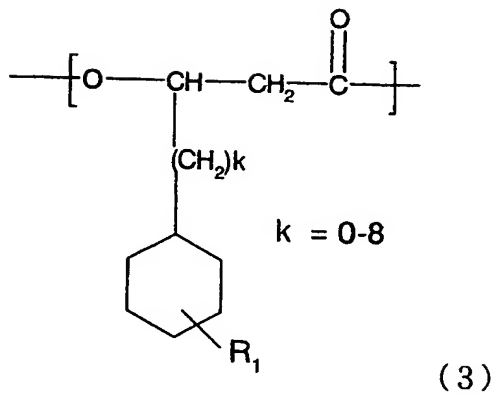


【0120】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₂₅はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR₂₅は、ユニット毎に異なってもよい。)

【0121】

【化156】



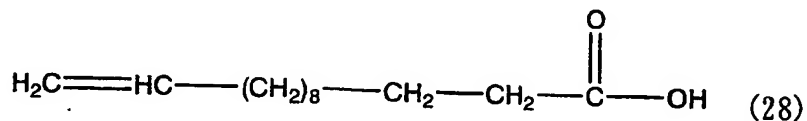
【0122】

(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k は化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 R_1 は、ユニット毎に異なってもよい。)

[9]前記化学式(24)に示す ω -アルケン酸が、
化学式(28):

【0123】

【化157】

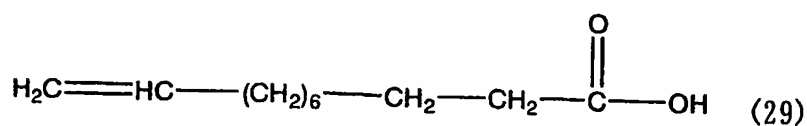


【0124】

に示す12-トリデセン酸、もしくは
化学式(29):

【0125】

【化158】

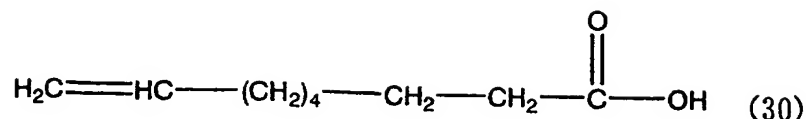


【0126】

に示す10-ウンデセン酸、もしくは
化学式(30):

【0127】

【化159】



【0128】

に示す8-ノネン酸

である[8]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0129】

[10] 化学式(25)における R_{23} 及び(27)における R_{25} 、即ちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、

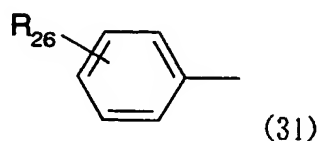
化学式(31)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)でのいずれかで示される残基の少なくとも1種であることを特徴とする[8]または[9]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0130】

ここで、化学式(31)は、

【0131】

【化160】



【0132】

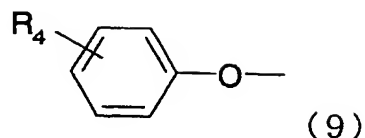
(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(9)は、

【0133】

【化161】



【0134】

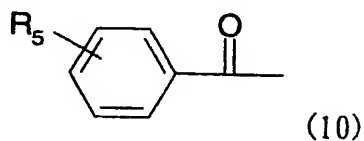
(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なっているてもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

【0135】

【化162】



【0136】

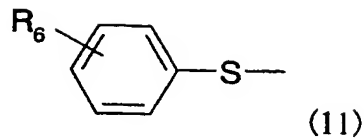
(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なっているてもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(11)は、

【0137】

【化163】



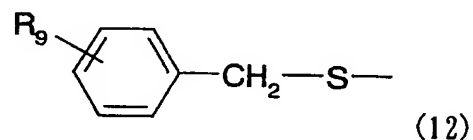
【0138】

(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_7 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、化学式(12)は、

【0139】

【化164】



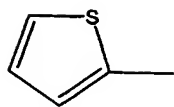
【0140】

(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{10} 、 SO_2R_{11} (R_{10} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(13)は、

【0141】

【化 165】



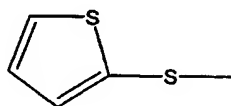
(13)

【0142】

で示される 2-チエニル基であり、
化学式(14)は、

【0143】

【化 166】



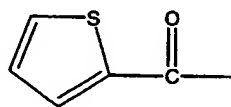
(14)

【0144】

で示される 2-チエニルスルファニル基であり、
化学式(15)は、

【0145】

【化 167】



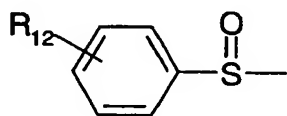
(15)

【0146】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、
化学式(16)は、

【0147】

【化 168】



(16)

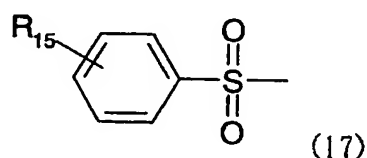
【0148】

(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(17)は、

【0149】

【化169】



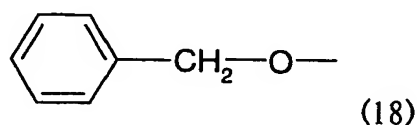
【0150】

(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、
化学式(18)は、

【0151】

【化170】



【0152】

で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0153】

[11] 前記化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも1種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種とを含む培地中で前記微生物を培養する、[8]～[10]のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【0154】

[12] 前記化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも1種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種に加えて、ペプチド類、酵母エキス、有機酸或いはその塩、アミノ酸或いはその塩、糖類、炭素数4から12の直鎖アルカン酸或いはその塩のうちの少なくとも1種類を含む培地中で、前記微生物を培養する[11]に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【0155】

[13] 前記微生物の培養において、培地中に含有されるペプチド類がポリペプトンであり、また、培地中に含有される有機酸或いはその塩が、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、あるいはこれらの塩からなる群より選択される1つ以上の化合物であり、また、培地中に含有されるアミノ酸或いはその塩が、グルタミン酸、アスパラギン酸、或いはこれらの塩からなる群より選択される1つ以上の化合物であり、また、培地中に含有される糖類として、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、グリセロール、エリトリトール、キシリトール、グルコン酸、グルクロン酸、ガラクトツロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースからなる群より選択される1つ以上の化合物である[12]に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【0156】

[14] 前記化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも1種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは前記化学式(26)で示す ω

-シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種とを含む培地中で前記微生物を培養し、前記微生物が産生した前記化学式(1)で示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニット、及び前記化学式(27)で示すユニット、もしくは前記化学式(3)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を微生物細胞から回収する工程を有する[8]~[13]のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0157】

[15] 前記微生物として、シュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物を用いることを特徴とする[8]~[14]のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0158】

[16] 前記微生物として、シュードモナス・チコリアイ YN2株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シュードモナス・チコリアイ H45株(*Pseudomonas cichorii* H45; FERM BP-7374)、シュードモナス・ジェッセニイ P161株(*Pseudomonas jessenii* P161; FERM BP-7376)のいずれが1つ以上の株を用いる[15]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0159】

[17] 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を原料として、

化学式(1)に示されるポリヒドロキシアлкаノエートの二重結合部分を酸化開裂させることにより、

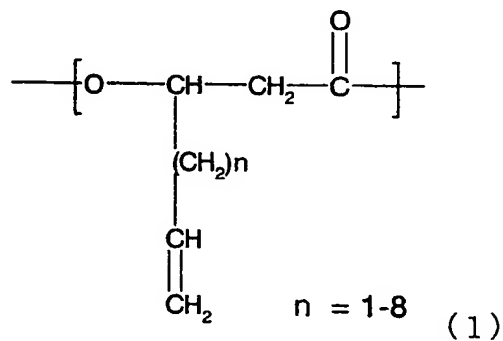
化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアлка酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットと

を少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体を生成させること

を特徴とする、化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアリカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- ω -アリカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアリカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体の製造方法。

【0160】

【化171】

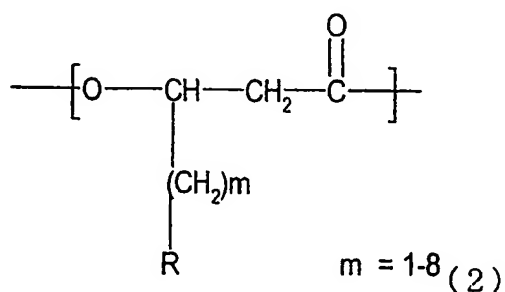


【0161】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【0162】

【化172】



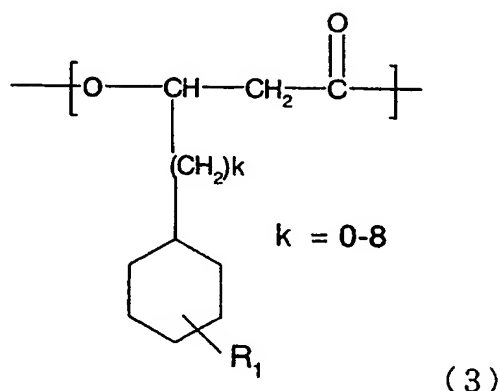
【0163】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；Rはフェニル構造或い

はチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびRは、ユニット毎に異なってもよい。）

【0164】

【化173】

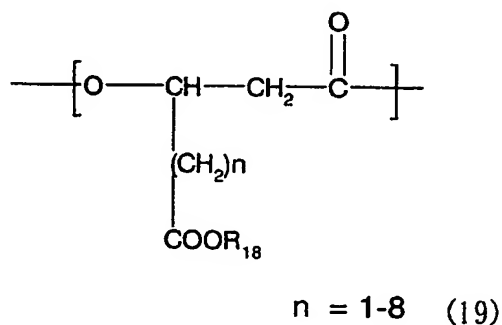


【0165】

(式中、R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、また、kは化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、R₁およびkは、ユニット毎に異なってもよい。)

【0166】

【化174】



【0167】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₁₈は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁₈は、ユニット毎に異なってもよい。)

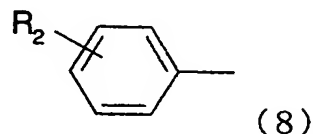
[18] 前記、化学式(2)におけるR、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかで示される残基の少なくとも1種であることを特徴とする[17]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0168】

ここで、化学式(8)は、

【0169】

【化175】



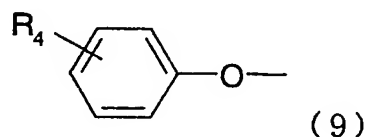
【0170】

(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_3 (R_3 :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す) CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、
化学式(9)は、

【0171】

【化176】



【0172】

(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なっ

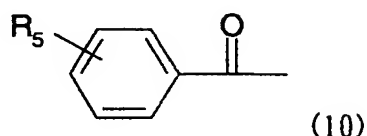
ていてもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

【0173】

【化177】



【0174】

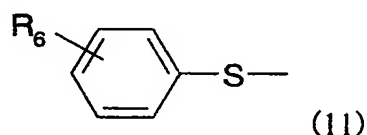
(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(11)は、

【0175】

【化178】



【0176】

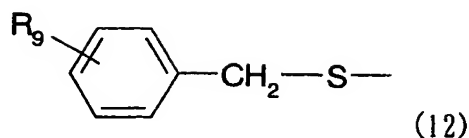
(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_7$ 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2CH$ 基または $(CH_3)_3C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(12)は、

【0177】

【化179】



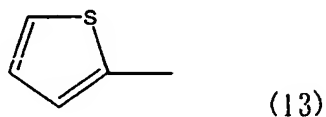
【0178】

(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{10} 、 SO_2R_{11} (R_{10} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(13)は、

【0179】

【化180】

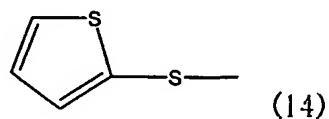


【0180】

で示される2-チエニル基であり、化学式(14)は、

【0181】

【化181】



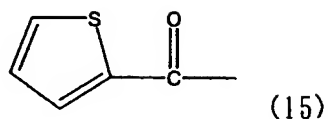
【0182】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(15)は、

【0183】

【化182】



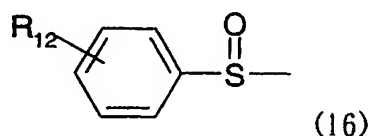
【0184】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(16)は、

【0185】

【化183】



【0186】

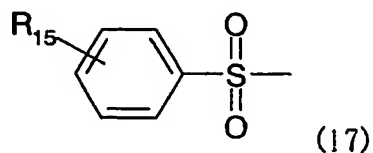
(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(17)は、

【0187】

【化184】



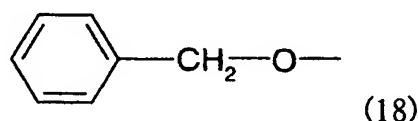
【0188】

(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{16}$ 、 SO_2R_{17} (R_{16} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、化学式(18)は、

【0189】

【化185】



【0190】

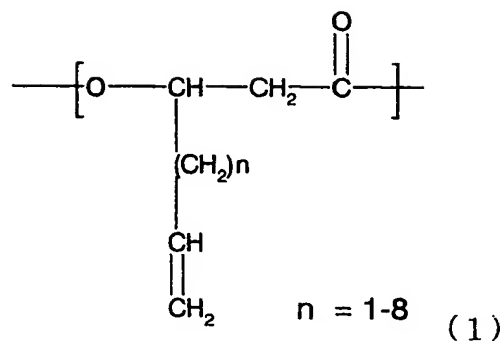
で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0191】

[19] 前記、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体が、[8]~[16]のいずれかに記載の方法で製造されたことを特徴とする、[17]~[18]に記載の3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアлкаノ酸を含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0192】

【化186】

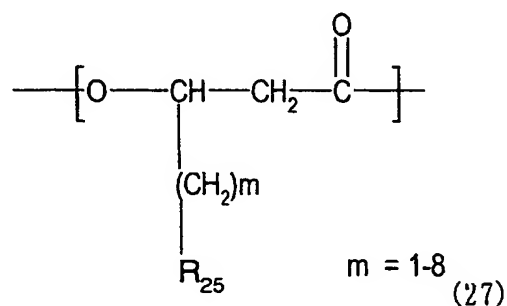


【0193】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【0194】

【化187】

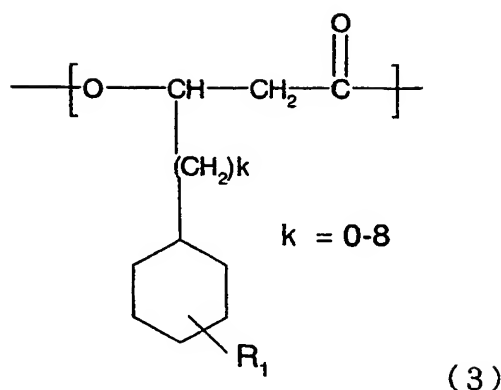


【0195】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₂₅はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR₂₅は、ユニット毎に異なってもよい。)

【0196】

【化188】



【0197】

(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、また、 k は化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 R_1 は、ユニット毎に異なってもよい。)

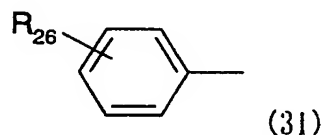
[20] 前記化学式(27)における R_{25} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基が、化学式(31)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)でのいずれかで示される残基の少なくとも1種であることを特徴とする[19]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0198】

ここで、化学式(31)は、

【0199】

【化189】



【0200】

(31)

(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基

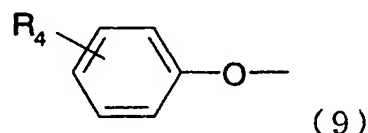
、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、
化学式(9)は、

【0201】

【化190】



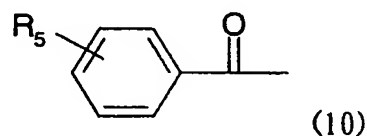
【0202】

(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、 CN 基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、
化学式(10)は、

【0203】

【化191】



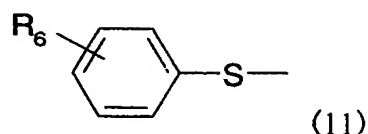
【0204】

(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、 CN 基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

【0205】

【化192】



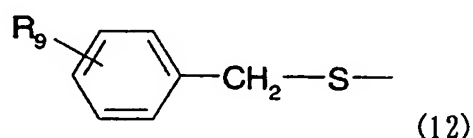
【0206】

(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_7 、 SO_2R_8 (R_7 :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

【0207】

【化193】



【0208】

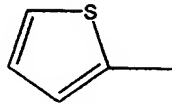
(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{10} 、 SO_2R_{11} (R_{10} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(13)は、

【0209】

【化194】



(13)

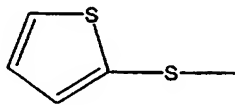
【0210】

で示される 2-チエニル基であり、

化学式(14)は、

【0211】

【化195】



(14)

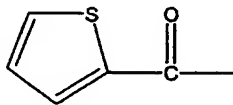
【0212】

で示される 2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(15)は、

【0213】

【化196】



(15)

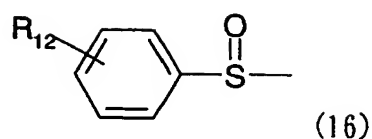
【0214】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(16)は、

【0215】

【化197】



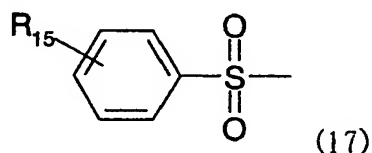
【0216】

(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(17)は、

【0217】

【化198】



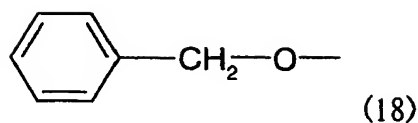
【0218】

(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、
化学式(18)は、

【0219】

【化199】



【0220】

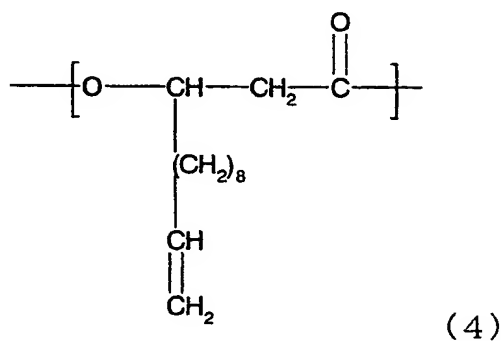
で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0221】

[21] 前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットが、
化学式(4):

【0222】

【化200】

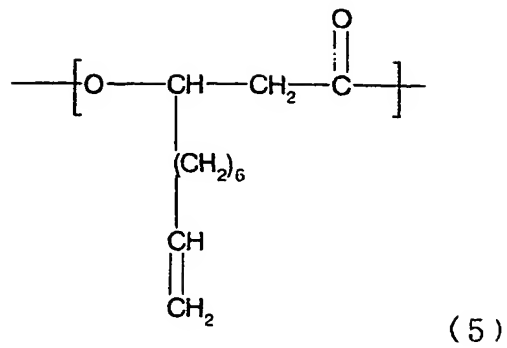


【0223】

に示す3-ヒドロキシ-12-トリデセン酸ユニット、
化学式(5):

【0224】

【化201】

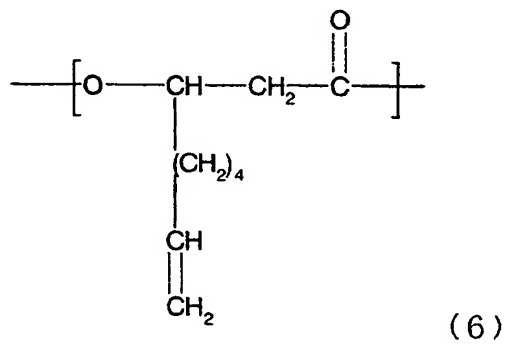


【0225】

に示す 3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニット、
化学式(6):

【0226】

【化202】

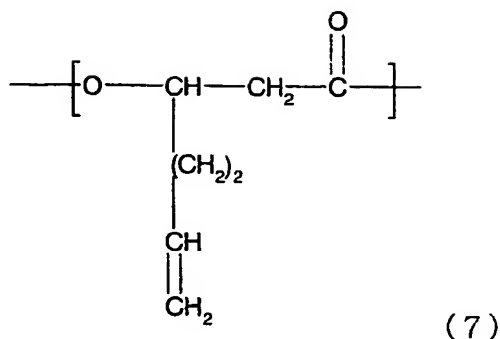


【0227】

に示す 3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニット、
化学式(7):

【0228】

【化203】



【0229】

に示す3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットのうちのいずれかであることを特徴とする、[17]～[20]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0230】

[22] 該酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過ヨウ素酸塩からなる群より選択される一つ以上の選ばれる酸化剤を用いて、酸化開裂する[17]～[21]のいずれかに記載の製造方法。

【0231】

[23] 該酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、酸化剤として過マンガン酸塩を用いて、酸性条件下で酸化開裂する[22]に記載の製造方法。

【0232】

[24] 該酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、オゾンを用いる[17]～[21]のいずれかに記載の製造方法。

【0233】

[25] 化学式(32)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を原料として、

化学式(32)に示されるポリヒドロキシアлкаノエートを酸またはアルカリの存

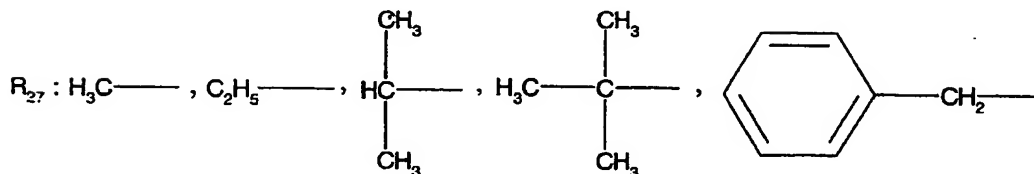
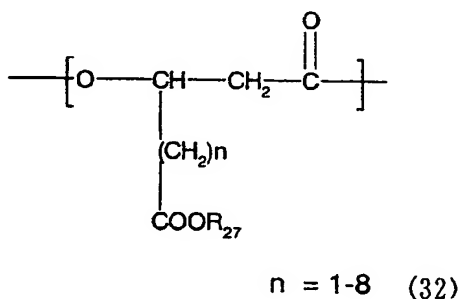
在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により、

化学式(19)に示す 3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す 3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を生成させること

を特徴とする、化学式(19)に示す 3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す 3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【0234】

【化204】

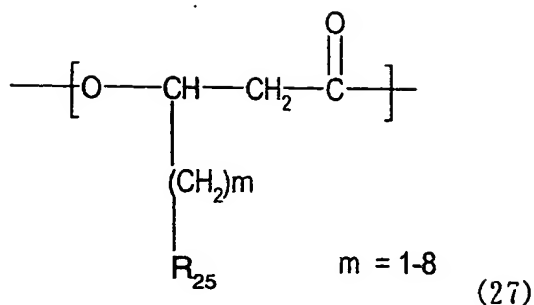


【0235】

(n は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{27} は、式中に示した残基のいずれかである；複数のユニットが存在する場合、 n および R_{27} は、ユニット毎に異なってもよい。

【0236】

【化205】

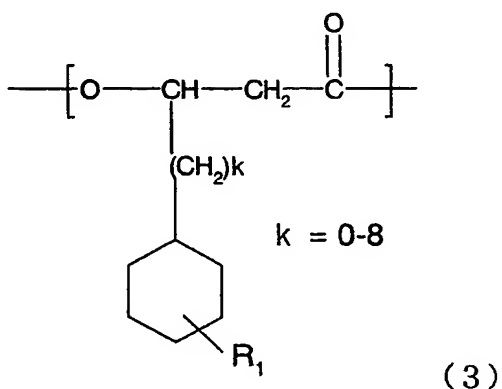


【0237】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₂₅はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR₂₅は、ユニット毎に異なってもよい。)

【0238】

【化206】

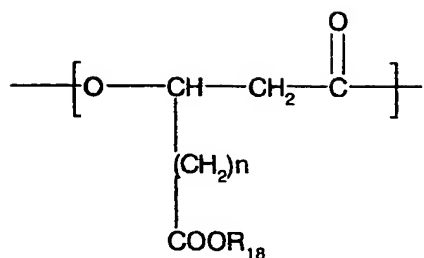


【0239】

(式中、R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、また、kは化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、R₁は、ユニット毎に異なってもよい。)

【0240】

【化207】



$$n = 1-8 \quad (19)$$

【0241】

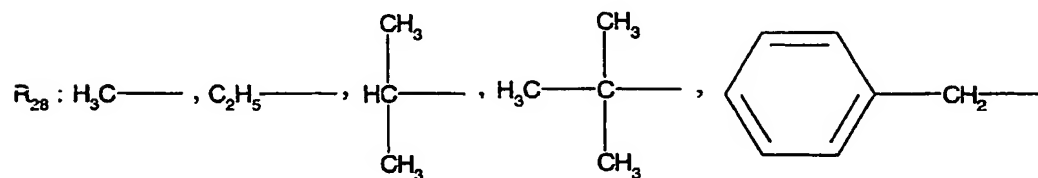
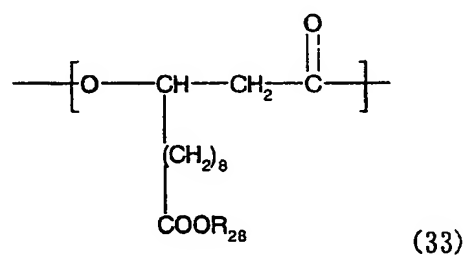
(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₁₈は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁₈は、ユニット毎に異なってもよい。)

[26] 前記化学式(32)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルコシカルボニルアルカン酸ユニットが、

化学式(33)：

【0242】

【化208】



【0243】

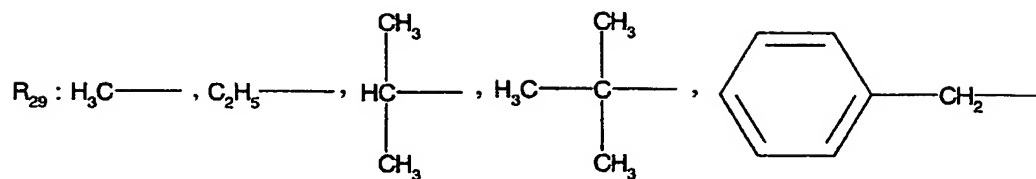
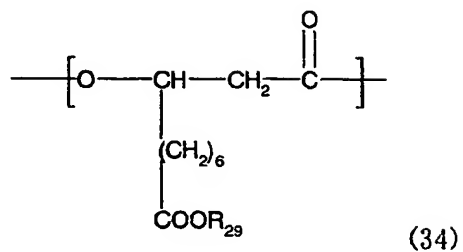
に示す3-ヒドロキシ-11-アルコシカルボニルウンデカン酸ユニット(R₂₈は、式の中に示した残基のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット

毎に異なっているもよい。)

化学式(34):

【0244】

【化209】



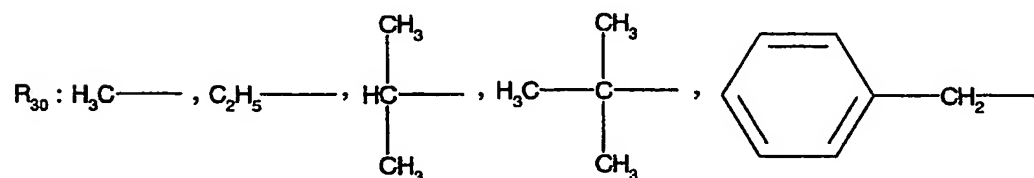
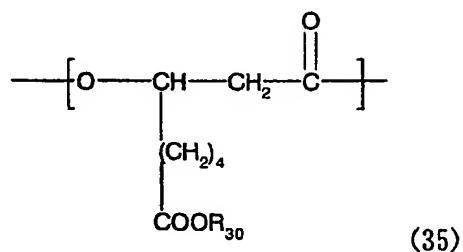
【0245】

に示す3-ヒドロキシ-9-アルコシカルボニルノナン酸ユニット(R₂₉は、式中に示した残基のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なっているもよい。)

化学式(35):

【0246】

【化210】



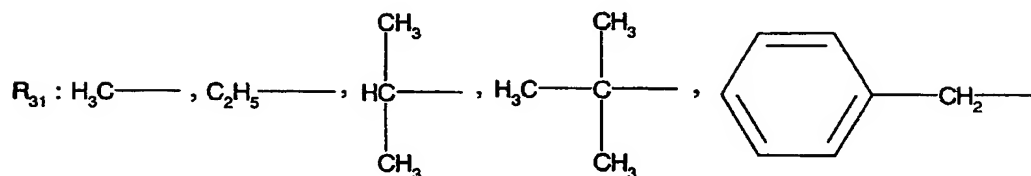
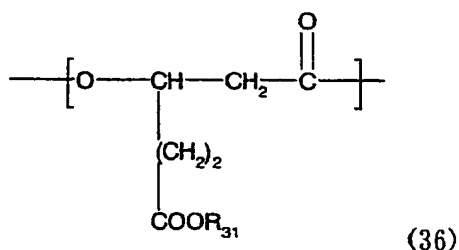
【0247】

に示す 3-ヒドロキシ-7-アルコシカルボニルヘプタン酸ユニット (R_{30} は、式
中に示した残基のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎
に異なってもよい。)

化学式(36):

【0248】

【化211】



【0249】

に示す 3-ヒドロキシ-5-アルコシカルボニル吉草酸ユニット (R_{31} は、式
中に示した残基のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異
なってもよい。)

のうちのいずれかであることを特徴とする、[25]に記載のポリヒドロキシア
ルカノエート共重合体の製造方法。

【0250】

[27] 前記、化学式(32)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルコシカルボニルアル
カン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す 3-ヒド
ロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す 3-ヒドロキシ- ω -シク
ロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキ
シアルカノエート共重合体が、

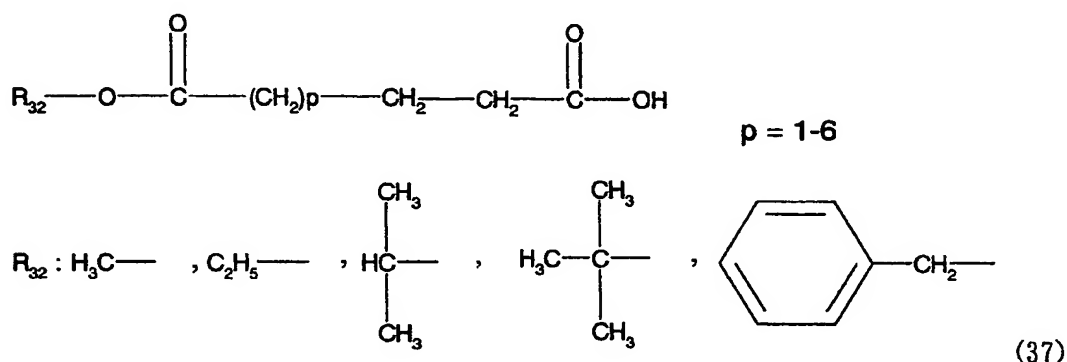
化学式(37)で示すジカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも 1 種、及び、

化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種、を原料として、

化学式(32)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を生産する能力を有する微生物により生合成されたものである、[25]または[26]に記載の3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【0251】

【化212】

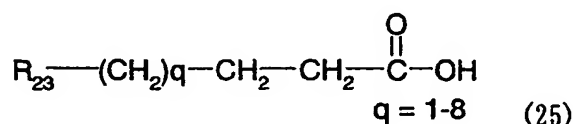


【0252】

(p は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{32} は、式中に示した残基のいずれかである。)

【0253】

【化213】

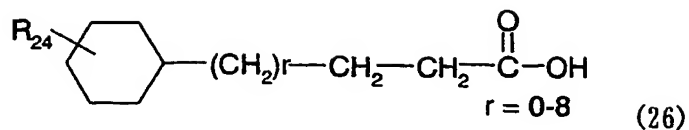


【0254】

(q は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{23} はフェニル構造、或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる)

【0255】

【化214】



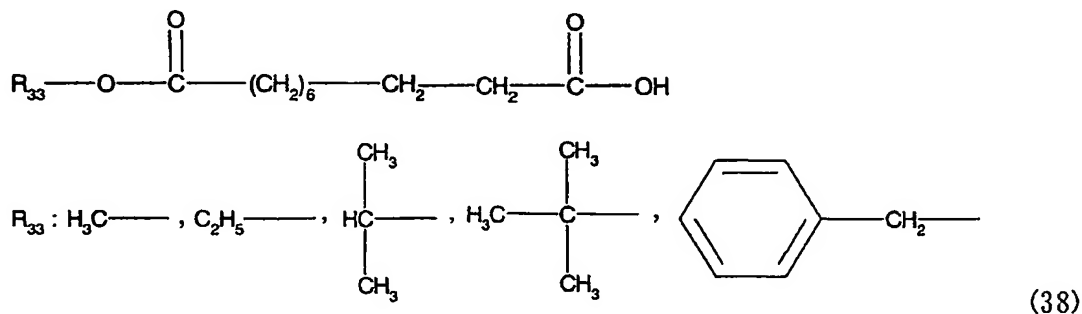
【0256】

(式中、 R_{24} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{24} はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 r は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)

【28】 前記化学式(37)に示すジカルボン酸モノエステル化合物が、
化学式(38):

【0257】

【化215】

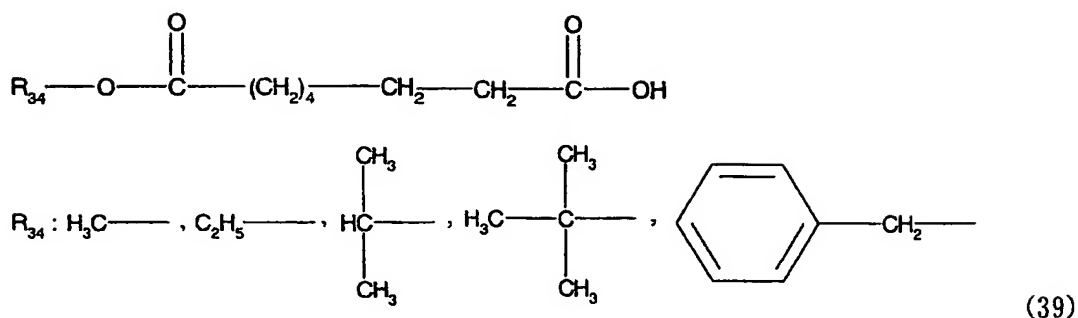


【0258】

(R_{33} は、式中に示した残基のいずれかである。)
に示すセバシン酸モノエステル化合物、もしくは
化学式(39):

【0259】

【化 2 1 6】



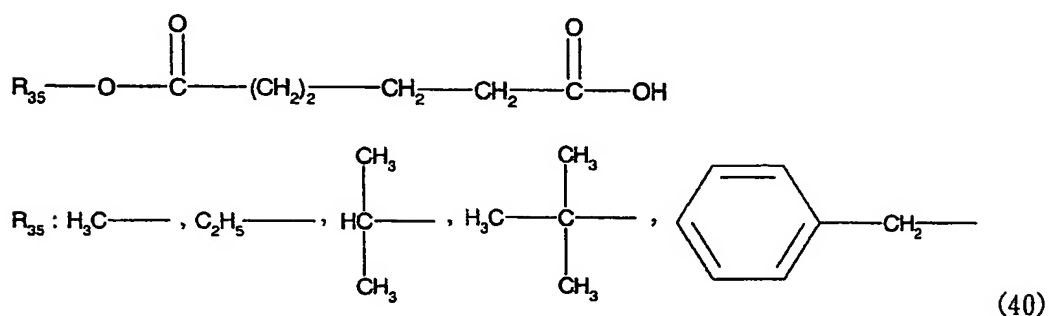
【0 2 6 0】

(R₃₄は、式中に示した残基のいずれかである。)

に示すスペリン酸モノエステル化合物、もしくは
化学式(37):

【0 2 6 1】

【化 2 1 7】



【0 2 6 2】

(R₃₅は、式中に示した残基のいずれかである。)

に示すアジピン酸モノエステル化合物、

である[27]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0 2 6 3】

[29] 前記化学式(37)で示すジカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも1種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種、もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種とを含む培地

中で前記微生物を培養することにより前記化学式(32)に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニット含有ポリヒドロキシアルカノエート共重合体を生合成する、[27]または[28]のいずれかに記載の 3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸を少なくとも分子中に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【0264】

[30] 前記化学式(37)で示すジカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも 1 種を含み、かつ、化学式(25)で示す化合物の少なくとも 1 種、前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも 1 種に加えて、ペプチド類、酵母エキス、有機酸或いはその塩、アミノ酸或いはその塩、糖類、炭素数 4 から 12 の直鎖アルカン酸或いはその塩のうちの少なくとも 1 種類を含む培地中で、前記微生物を培養する、[29]に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【0265】

[31] 前記微生物の培養において、培地中に含有されるペプチド類がポリペプトンであり、また、培地中に含有される有機酸或いはその塩が、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、あるいはこれらの塩からなる群より選択される 1 つ以上の化合物であり、また、培地中に含有されるアミノ酸或いはその塩が、グルタミン酸、アスパラギン酸、或いはこれらの塩からなる群より選択される 1 つ以上の化合物であり、また、培地中に含有される糖類として、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、グリセロール、エリトリトール、キシリトール、グルコン酸、グルクロン酸、ガラクトツロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースからなる群より選択される 1 つ以上の化合物である[30]に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法。

【0266】

[32] 前記化学式(37)で示すジカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも 1 種を含み、かつ、前記化学式(25)で示す化合物の少なくとも 1 種、もしくは前記

化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種とを含む培地中で前記微生物を培養し、前記微生物が産生した前記化学式(32)で示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニット、及び前記化学式(27)で示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニット、もしくは前記化学式(3)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を微生物細胞から回収する工程を有する[27]～[31]のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0267】

[33] 前記微生物として、シュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物を用いることを特徴とする[27]～[32]のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0268】

[34] 前記微生物として、シュードモナス・チコリアイ YN2株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シュードモナス・チコリアイ H45株(*Pseudomonas cichorii* H45; FERM BP-7374)、シュードモナス・ジェッセニイ P161株(*Pseudomonas jessenii* P161; FERM BP-7376)のいずれが1つ以上の株を用いる[33]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0269】

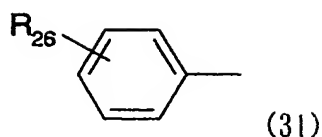
[35] 前記化学式(27)におけるR₂₅及び(25)におけるR₂₃、即ちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(31)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかで示される残基の少なくとも1種であることを特徴とする、[25]～[34]のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の製造方法。

【0270】

ここで、化学式(31)は、

【0271】

【化 2 1 8】



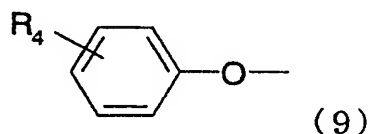
【0 2 7 2】

(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $CH=CH_2$ 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、
化学式(9)は、

【0 2 7 3】

【化 2 1 9】



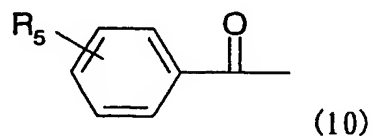
【0 2 7 4】

(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、
化学式(10)は、

【0 2 7 5】

【化 2 2 0】



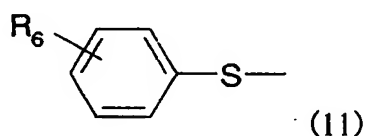
【0 2 7 6】

(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

【0277】

【化221】



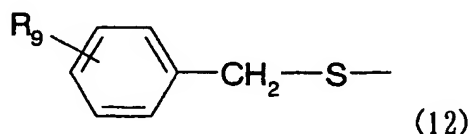
【0278】

(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_7$ 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

【0279】

【化222】



【0280】

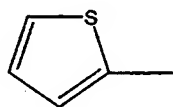
(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{10}$ 、 SO_2R_{11} (R_{10} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれ

かを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なっているもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(13)は、

【0281】

【化223】



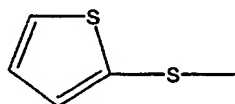
(13)

【0282】

で示される2-チエニル基であり、化学式(14)は、

【0283】

【化224】



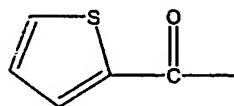
(14)

【0284】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、化学式(15)は、

【0285】

【化225】



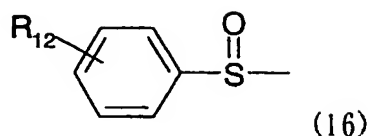
(15)

【0286】

で示される2-チエニルカルボニル基であり、化学式(16)は、

【0287】

【化226】



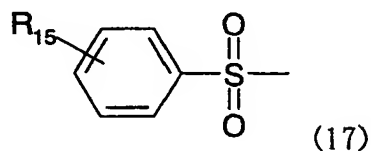
【0288】

(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{13}$ 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(17)は、

【0289】

【化227】



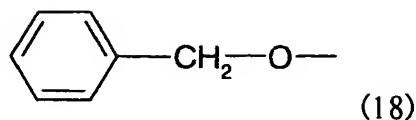
【0290】

(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{16}$ 、 SO_2R_{17} (R_{16} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、
化学式(18)は、

【0291】

【化 2 2 8】



【0 2 9 2】

で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0 2 9 3】

以下に本発明の内容を詳細に述べる。

【0 2 9 4】

【発明の実施の形態】

本発明の最終生産物となるポリヒドロキシアлкаノエート共重合体は、化学式(19)で示す側鎖にカルボキシル基を有するユニットと化学式(2)若しくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(以下必要に応じカルボキシルPHAとも呼ぶ)である。

【0 2 9 5】

その製造方法は、大別すると、

- ・化学式(1)で示す側鎖末端に炭素-炭素の二重結合を含む3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットと化学式(2)若しくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(以下前駆体ビニルPHAとも呼ぶ)において、二重結合部分を酸化開裂させる方法、

- ・或いは、化学式(32)で示す側鎖末端にエステル基を含む3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニットと化学式(27)若しくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(以下前駆体アルコキシカルボニルPHAとも呼ぶ)のアルコキシカルボニルの部分を加水分解する方法、

に大別される。以下、必要に応じ前駆体ビニルPHAと前駆体アルコキシカルボニルPHAを一括して前駆体PHAと呼ぶ。

【0 2 9 6】

これら前駆体PHAを製造する方法としては、特に限定されてはいないが、微

生物生産により製造する方法、遺伝子操作した植物作物システムにより製造する方法、化学的に重合して製造する方法などを用いて製造することができる。好ましくは、微生物生産により製造する方法が用いられる。

【0297】

なお、前駆体ビニルPHAは、この度、発明者らにより初めて合成されたものであり、したがって、本発明は前駆体ビニルPHA自体、ならびにその微生物生産プロセスをも包括するものである。そしてこの前駆体ビニルPHAは今回の目的物であるカルボキシルPHAのみならず、他の官能基の導入にも有用に用いることが可能である。

【0298】

以下、各前駆体PHAを用いた場合の製造方法について各々説明する。

【0299】

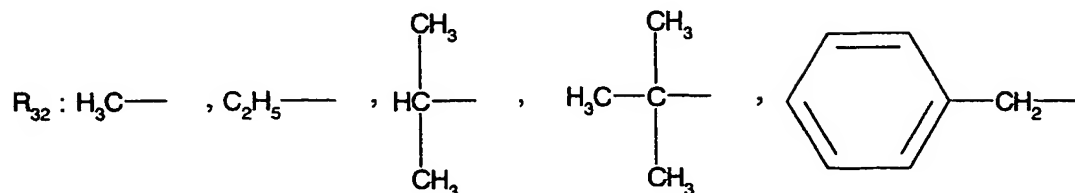
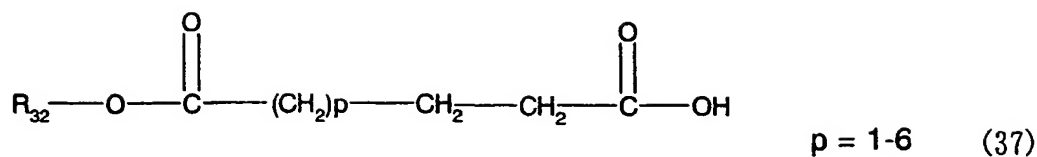
前駆体ビニルPHAの製造は、化学式(24)で示す ω -アルケン酸と、化学式(25)で示す化合物もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸とを含む培地中で前記微生物を培養することで可能となる。

【0300】

同様に、前駆体アルコキシカルボニルPHAの製造は、下記化学式(37)で示すカルボン酸モノエステル化合物と、化学式(25)で示す化合物もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸とを含む培地中で前記微生物を培養することで可能となる。

【0301】

【化 2 2 9】

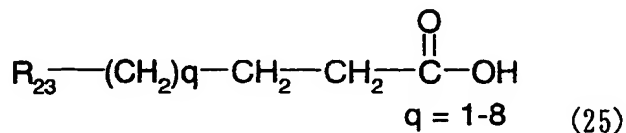


【0 3 0 2】

(p は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{32} は、式中に示した残基のいずれかである。)

【0 3 0 3】

【化 2 3 0】

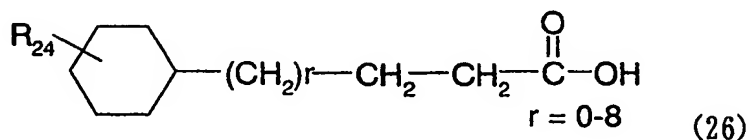


【0 3 0 4】

(q は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{23} はフェニル構造、或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる)

【0 3 0 5】

【化 2 3 1】



【0 3 0 6】

(式中、 R_{24} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{24} はH原子、CN基、N

O_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 r は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)

更に詳細には、前記各前駆体PHAの製造は、それぞれについての原料となる化合物、すなわち前駆体ビニルPHAの場合化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも1種と、化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種；前駆体アルコキシカルボニルPHAの場合化学式(37)で示すカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも1種と、化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種、のそれぞれの組み合わせに加えて、ペプチド類、酵母エキス、有機酸或いはその塩、アミノ酸或いはその塩、糖類、炭素数4から12の直鎖アルカン酸或いはその塩のうちの少なくとも1種類を含む培地中で、前記微生物を培養することによりより好適に行ないうる。

【0307】

培地中に含有されるペプチド類としてはポリペプトン；培地中に含有される有機酸或いはその塩としては、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、あるいはこれらの塩からなる群より選択される1つ以上の化合物；また、培地中に含有されるアミノ酸或いはその塩としては、グルタミン酸、アスパラギン酸、或いはこれらの塩からなる群より選択される1つ以上の化合物；また、培地中に含有される糖類としては、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、グリセロール、エリトリール、キシリトリール、グルコン酸、グルクロン酸、ガラクトツロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースからなる群より選択される1つ以上の化合物が好適に用いられる。

【0308】

本発明に係る前駆体PHA共重合体の製造方法における微生物の培養条件の詳細は、以下のとおりである。

【0309】

リン酸緩衝液及びアンモニウム塩或いは硝酸塩を基本とした無機塩培地に、以下に示すように種々の必要基質及び栄養素を加える。

【0310】

前駆体 P H A のそれぞれについての原料となる化合物、すなわち前駆体ビニル P H A の場合化学式(24)で示す ω -アルケン酸の少なくとも 1 種と、化学式(25)で示す化合物の少なくとも 1 種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも 1 種；前駆体アルコキシカルボニル P H A の場合化学式(37)で示すカルボン酸モノエステル化合物の少なくとも 1 種と、化学式(25)で示す化合物の少なくとも 1 種もしくは前記化学式(26)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも 1 種、のそれぞれの組み合わせは、培地あたりそれぞれ 0.01% から 1 % (w/v)、更に好ましくは 0.02% から 0.2% の割合で含有していることが望ましい。

【0311】

微生物増殖のための炭素源及び窒素源、ポリヒドロキシアルカノエート生産のためのエネルギー供給源として加える上記の共存基質濃度は、通常培地あたり 0.1% から 5 % (w/v)、更に好ましくは 0.2% から 2 % の割合で含有していることが望ましい。

【0312】

用いる培地としては、リン酸塩及びアンモニウム塩或いは硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地ならいかなる培地でも良いが、窒素源の濃度を調節することで P H A の生産性を向上せしめることが可能である。

【0313】

培養温度としては上記の菌株が良好に増殖可能な温度であれば良く、15℃ から 37℃、更に好ましくは 20℃ から 30℃ 程度が適当である。

【0314】

培養は液体培養、固体培養等該微生物が増殖し、P H A を生産する培養方法ならいかなる培養方法でも用いることができる。さらに、バッチ培養、フェドバッチ培養、半連続培養、連続培養等の種類も問わない。液体バッチ培養の形態としては、振とうフラスコによって振とうさせて酸素を供給する方法、ジャーファー

メンターによる攪拌通気方式の酸素供給方法がある。

【0315】

微生物に P H A を生産・蓄積せしめる方法としては、上に示した方法の他に、一旦十分に増殖させて後に、塩化アンモニウムのような窒素源を制限した培地へ菌体を移し、目的ユニットの基質となる化合物を加えた状態で更に培養すると生産性が向上する場合がある。

【0316】

更に本発明における前駆体ビニル P H A の製造方法は、上記のような条件下で前記微生物を培養し、前記微生物が産生した前記化学式(1)で示す 3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニット、及び前記化学式(27)で示すユニット、もしくは前記化学式(3)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を微生物細胞から回収する工程を有することを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法とすることができる。

【0317】

また、本発明における前駆体アルコキシカルボニル P H A の製造方法は、上記のような条件下で前記微生物を培養し、前記微生物が産生した前記化学式(32)で示す 3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニット、及び前記化学式(27)で示すユニット、もしくは前記化学式(3)で示す ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を微生物細胞から回収する工程を有することを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法とすることができる。

【0318】

微生物細胞から目的の前駆体 P H A を回収する方法としては、通常行なわれている方法を適用することができる。例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトンなどの有機溶媒による抽出が最も簡便ではあるが、それ以外にジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルが用いられる場合もある。また、有機溶媒が使用しにくい環境中においては、S D S 等の界面活性剤による処理、リゾチーム等の酵素による処理、次亜塩素酸塩、アンモニア、E D T A 等の薬剤による

処理、或いは超音波破碎法、ホモジナイザー法、圧力破碎法、ビーズ衝撃法、摩擦法、播潰法、凍結融解法のいずれかの方法を用いて微生物細胞を物理的に破碎することによって、PHA以外の菌体成分を除去して、PHAを回収する方法を用いることもできる。

【0319】

本発明の出発原料の製造方法で用いる前記微生物としては、前記条件を満たす能力を有する微生物であれば如何なる微生物でも良いが、その中でも特にシュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物が望ましく、更に詳しくはシュードモナス チコリアイ(*Pseudomonas cichorii*)、シュードモナス プチダ(*Pseudomonas putida*)、シュードモナス フルオレセンス(*Pseudomonas fluorescense*)、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)、シュードモナス アルギノーサ(*Pseudomonas aeruginosa*)、シュードモナス スツツツェリ(*Pseudomonas stutzeri*)、シュードモナス ジェッセニイ(*Pseudomonas jesseni*)等が望ましい。更に詳しくは、さらに詳しくは、シュードモナス チコリアイ YN2株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シュードモナス チコリアイ H45株(*Pseudomonas cichorii* H45、FERM BP-7374)、シュードモナス ジェッセニイ P161株(*Pseudomonas jessenii* P161、FERM BP-7376)、シュードモナス プチダ P91株(*Pseudomonas putida* P91、FERM BP-7373)が挙げられる。これら4種の微生物は独立行政法人産業技術総合研究所(旧 通商産業省 工業技術院)生命工学工業技術研究所 特許微生物寄託センターに寄託されており、特開2002-80571号に記載されている微生物である。

【0320】

なお、本発明の微生物の培養、本発明の微生物によるPHAの生産と菌体への蓄積、並びに、本発明における菌体からのPHAの回収は、上記の方法に限定されるものではない。

【0321】

本発明の一方法に用いた無機塩培地(M9培地)の組成を以下に示す。

【0322】

[M9 培地]

 Na_2HPO_4 :6.3 KH_2PO_4 :3.0 NH_4Cl :1.0 NaCl :0.5

g/L、pH=7.0

【0323】

更に、良好な増殖及びPHAの生産のためには、上記の無機塩培地に以下に示す微量成分溶液を0.3%(v/v)程度添加する必要がある。

【0324】

[微量成分溶液]

ニトリロ 三酢酸:1.5; MgSO_4 :3.0; MnSO_4 :0.5; NaCl :1.0; FeSO_4 :0.1; CaCl_2 :0.1; CoCl_2 :0.1; ZnSO_4 :0.1; CuSO_4 :0.1; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$:0.1; H_3BO_3 :0.1; Na_2MoO_4 :0.1; NiCl_2 :0.1

g/L

【0325】

上記の製造方法により合成されたポリヒドロキシアルカノエートの中で、化学式(1)で示すユニットと化学式(2)で示すユニットもしくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体は、この化学式(1)で示される炭素-炭素二重結合部分を酸化剤を用いて開裂することで、化学式(19)で示すユニットと化学式(2)で示すユニットもしくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を得られる。このように、炭素-炭素の二重結合を酸化剤を用いて、酸化開裂してカルボン酸を得る方法としては、例えば、過マンガン酸塩を用いる方法(J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806(1973); 非特許文献16)、重クロム酸塩を用いる方法(Org. Synth., 4, 698(1963); 非特許文献17)、過ヨウ素酸塩を用いる方法(J. Org. Chem., 46, 19(1981); 非特許文献18)硝酸を用いる方法(特開昭59-190945号公報; 特許文献9)、オゾンを用いる方法(J. Am. Chem. Soc., 81, 4273(1959); 非特許文献19)等が知られ

ており、更には、ポリヒドロキシアルカノエートに関しては、前述のMacromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)(非特許文献14)に、ポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端の炭素-炭素二重結合を酸化剤として過マンガン酸カリウムを用い、反応を酸性条件下で行うことで、カルボン酸を得る方法が報告されている。本発明においても同様の方法を用いることができる。

【0326】

特に限定されないが、本発明で用いる酸化剤としては、特に過マンガン酸塩が好ましい。また、酸化剤として用いる前記過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウムが一般的である。過マンガン酸塩の使用量は、酸化開裂反応が化学量論的反応であるため、化学式(1)で示すユニット1モルに対して、通常1モル当量以上、好ましくは、2～10モル当量使用するのがよい。

【0327】

反応系を酸性条件下にするためには通常、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸などの各種の無機酸や有機酸が用いられる。しかしながら、硫酸、硝酸、塩酸などの酸を用いた場合、ポリヒドロキシアルカノエートの主鎖のエステル結合が切断され、分子量低下を引き起こす恐れがある。そのため酢酸を用いることが好ましい。酸の使用量は、化学式(1)で示すユニット1モルに対して、通常、0.2～200モル当量、好ましくは0.4～100モル当量の範囲で用いられる。0.2モル当量に満たない場合には低収率となり、200モル当量を越える場合には酸による分解物が副生するため、いずれの場合も好ましくない。また、反応を促進する目的でクラウン-エーテルを用いることができる。この場合、クラウン-エーテルと過マンガン酸塩とは、錯体を形成し、反応活性が増大する効果が得られる。クラウン-エーテルとしては、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル、ジシクロ-18-クラウン-6-エーテル、18-クラウン-6-エーテルが一般的に用いられる。クラウン-エーテルの使用量は、過マンガン酸塩1モルに対して、通常0.5～2.0モル当量、好ましくは、0.5～1.5モル当量の範囲で用いることが望ましい。

【0328】

また、本発明の酸化開裂反応における溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、たとえば、水、アセトン；テトラヒドロフラン、ジオキサ

ン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を使用できる。これらの溶媒のなかでも、ポリヒドロキシアルカノエートの溶解性を考慮すれば、メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類が好ましい。

【0329】

本発明の前記酸化開裂反応において、化学式(1)で示すユニットと化学式(2)で示すユニットもしくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体と、過マンガン酸塩及び酸は一括して最初から溶媒とともに仕込んで反応させてもよく、それぞれを連続的若しくは断続的に系内に加えながら反応させてもよい。また、過マンガン酸塩のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき続いて、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いて過マンガン酸塩及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。さらには、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体及び酸を先に仕込んでおき続いて過マンガン酸塩を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、過マンガン酸塩及び酸を先に仕込んでおき続いてポリヒドロキシアルカノエート共重合体を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体及び過マンガン酸塩を先に仕込んでおき続いて酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。

【0330】

反応温度は、通常-40～40℃、好ましくは-10～30℃とするのがよい。反応時間は、化学式(1)で示すユニットと過マンガン酸塩の量論比及び反応温度に依存するが、通常2～48時間とするのがよい。

また、本発明の前記酸化開裂反応において、化学式(2)で示すユニットのうち、化学式(2)におけるR₂が、化学式(11)で示される残基である場合、そのスルフィド結合は、スルホキシドもしくはスルホンへ酸化される場合がある。

【0331】

本発明において出発原料として化学式(32)で示すユニットと化学式(27)で示すユニットもしくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を用いた場合の製造方法について説明する。

【0332】

上述の製造方法により合成された、出発原料である化学式(32)で示すユニットと化学式(27)で示すユニットもしくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体は、この化学式(32)で示されるエステル結合部分を酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法を用いることで、化学式(19)で示すユニットと化学式(27)で示すユニットもしくは化学式(3)で示すユニットとを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を得られる。このように、酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法を用いる場合、溶媒として水溶液中または、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの水親和性の有機溶媒中において、塩酸、硫酸、硝酸、或いはリン酸などの無機酸類の水溶液あるいはトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸を用いるか或いは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水性苛性アルカリ類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸アルカリ類の水溶液、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシド類のアルコール溶液を用いておこなうことができる。反応温度は、通常0～40℃、好ましくは0～30℃とするのがよい。反応時間は、通常0.5～48時間とするのがよい。但し、酸またはアルカリにより加水分解した場合、何れにおいても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合もある。

【0333】

接触還元を含む水素化分解する方法を用いてカルボン酸を得る方法を用いる場合、下記の如く行われる。即ち、適宜な溶媒中において、-20℃～使用溶媒の沸点、好ましくは、0～50℃の範囲の温度で、還元触媒存在下、水素を常圧又は、加圧下で作用させて接触還元をおこなう。使用溶媒としては、例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒド

ロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ピリジンなどが挙げられる。特に、溶解性を考慮すれば、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミドが好ましい。還元触媒としては、パラジウム、白金、ロジウムなどの単独または担体に担持された触媒またはラネーニッケルなどが用いられる。但し、接触還元を用いた場合においても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合もある。

【0334】

以下に、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、これらの実施例は、本発明にかかる最良の実施形態の一例ではあるものの、本発明は、これら実施例の形態によって、限定されるものではない。

【0335】

【実施例】

【実施例1】

0.5%のポリペプトン(和光純薬)、6 mmol/Lの5-フェノキシ吉草酸、及び1 mmol/Lの10-ウンデセン酸を前記M9培地200mlに溶解し、200ml容振とうフラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調製した培地中に、予め0.5%のポリペプトンを含むM9培地で30℃、8時間振とう培養したシュードモナス・チコリアイ YN2株の培養液を2 ml加え、30℃、64時間培養した。培養後、遠心分離により菌体を回収し、メタノールで洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、35℃で72時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムをろ過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノールで沈殿固化した部分を集め、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0336】

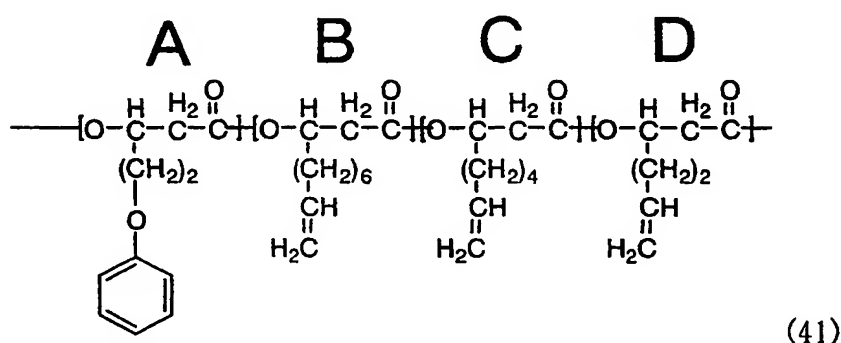
得られたポリマーの構造決定を、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; ^1H 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリー封入 TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温) によって行った。

得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトルを図1に示す。その結果、以下の化学式(41)に示すユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(A: B + C

+D:その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)=87:9:4)であることが確認された。また、 ^{13}C -NMRにより、Bのユニット即ち3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットと、Cのユニット即ち3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニットと、Dのユニット即ち3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットの両方が含まれていることは確認されたが、BユニットとCユニットとDユニットの比率は不明であった。

【0337】

【化232】



【0338】

ポリマーの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した(東ソー HLC-8220 GPC、カラム:東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒:クロロホルム、ポリスチレン換算)。

【0339】

得られたポリマーの重量(PDW)は0.19g/L、得られたポリマーの数平均分子量は30,000であった。

【0340】

[実施例2]

実施例1で用いた5-フェノキシ吉草酸を4-フェノキシ酪酸に変更した以外は実施例1と同様の方法で、目的とするポリマーを得た。

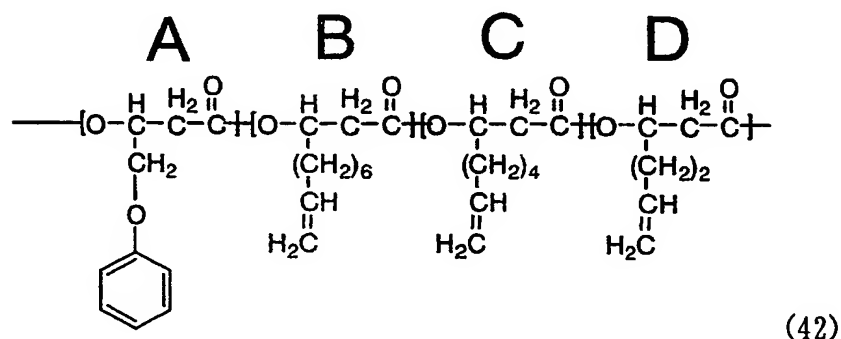
【0341】

得られたポリマーの構造決定を、実施例1と同様に ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRによって行った。得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトルを図1に示す。そ

の結果、以下の化学式(42)に示すユニットを含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体(A:B+C+D:その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアリカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアリカ-5-エン酸)=74:11:15)であることが確認された。 ^{13}C -NMRにより、Bのユニット即ち3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットと、Cのユニット即ち3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニットと、Dのユニット即ち3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットの両方が含まれていることは確認されたが、BユニットとCユニットとDユニットの比率は不明であった。

【0342】

【化233】



【0343】

ポリマーの分子量は、実施例1と同様にGPCにより測定した。

【0344】

得られたポリマーの重量(PDW)は0.05g/L、得られたポリマーの数平均分子量は25,000であった。

【0345】

【実施例3】

実施例1で用いた5-フェノキシ吉草酸を4-シクロヘキシル酪酸に変更した以外は実施例1と同様の方法で、目的とするポリマーを得た。

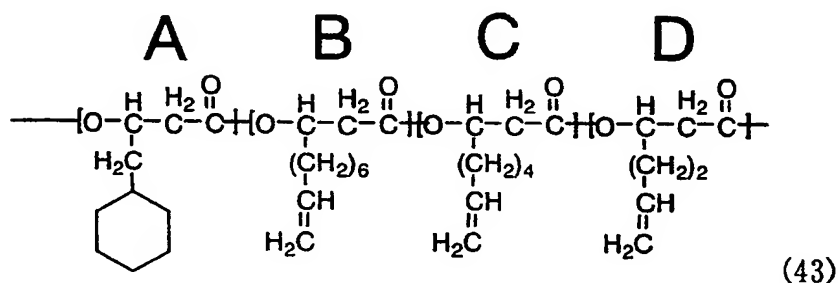
【0346】

得られたポリマーの構造決定を、実施例1と同様に ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRによって行ったところ、以下の化学式(43)に示すユニットを含むポリヒドロキ

シアルカノエート共重合体(A+その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸):B+C+D=89:11)であることが確認された。 ^{13}C -NMRにより、Bのユニット即ち3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットと、Cのユニット即ち3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニットと、Dのユニット即ち3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットの両方が含まれていることは確認されたが、BユニットとCユニットとDユニットの比率は不明であった。

【0347】

【化234】



【0348】

ポリマーの分子量は、実施例1と同様にGPCにより測定した。

【0349】

得られたポリマーの重量(PDW)は0.52g/L、得られたポリマーの数平均分子量は154,000であった。

【0350】

[実施例4]

実施例3で用いたポリペプトンを酵母エキスに変更した以外は実施例3と同様にしてポリマーを得た。

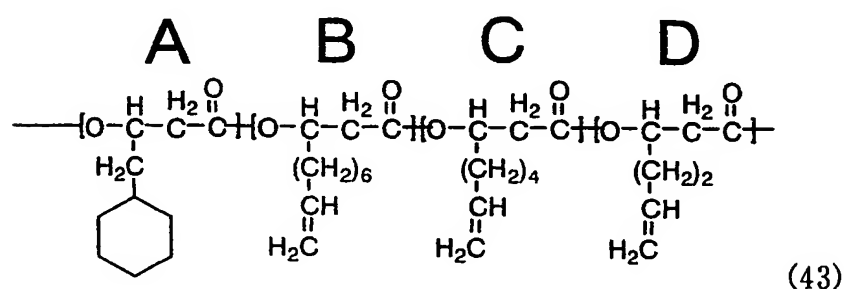
【0351】

得られたポリマーの構造決定を、実施例1と同様に ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRによって行ったところ、以下の化学式(43)に示すユニットを含むポリヒドロキシシアルカノエート共重合体(A+その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアル

カン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸): B + C + D = 85:15)であることが確認された。 ^{13}C -NMRにより、Bのユニット即ち3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットと、Cのユニット即ち3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニットと、Dのユニット即ち3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットの両方が含まれていることは確認されたが、BユニットとCユニットとDユニットの比率は不明であった。

【0352】

【化235】



【0353】

ポリマーの分子量は、実施例1と同様にGPCにより測定した。

【0354】

得られたポリマーの重量(PDW)は0.45g/L、得られたポリマーの数平均分子量は132,000であった。

【0355】

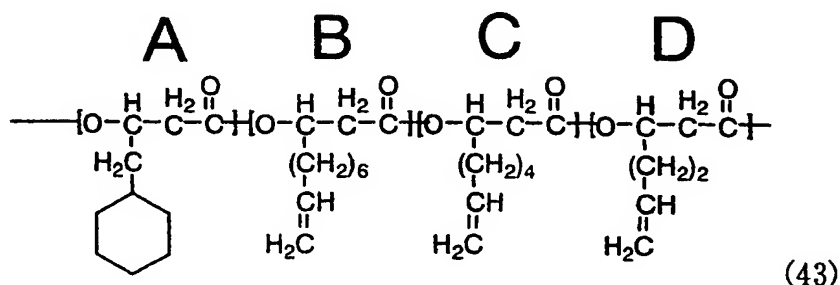
【実施例5】

実施例3で用いたYN2株をシュードモナス チコリアイH45株に、ポリペプトンをグルコースに変更した以外は実施例3と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの構造決定を、実施例1と同様に ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRによって行ったところ、以下の化学式(43)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A + その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸): B + C + D = 83:17)であることが確認された。 ^{13}C -NMRにより、Bのユニット即ち3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットと、Cのユニット即ち3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユ

ニットと、Dのユニット即ち3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットの両方が含まれていることは確認されたが、BユニットとCユニットとDユニットの比率は不明であった。

【0356】

【化236】



【0357】

ポリマーの分子量は、実施例1と同様にGPCにより測定した。

【0358】

得られたポリマーの重量(PDW)は0.41g/L、得られたポリマーの数平均分子量は164,000であった。

【0359】

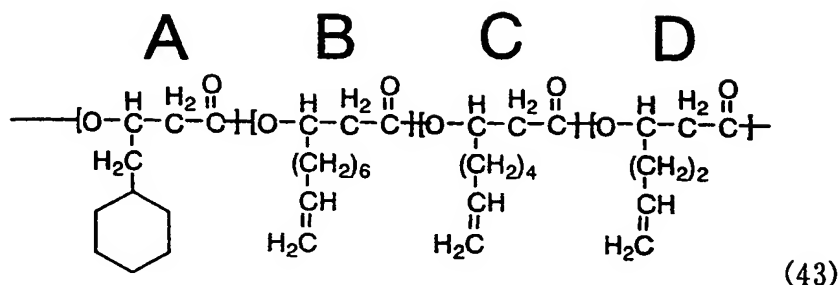
【実施例6】

実施例3で用いたYN2株をシュードモナス チコリアイH45株に、ポリペプトンをピルビン酸ナトリウムに変更した以外は実施例3と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの構造決定を、実施例1と同様に¹H-NMR及び¹³C-NMRによって行ったところ、以下の化学式(43)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A+その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸):B+C+D=87:13)であることが確認された。¹³C-NMRにより、Bのユニット即ち3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットと、Cのユニット即ち3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニットと、Dのユニット即ち3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットの両方が含まれていることは確認されたが、BユニットとCユニットとDユニッ

トの比率は不明であった。

【0360】

【化237】



【0361】

ポリマーの分子量は、実施例1と同様にGPCにより測定した。

【0362】

得られたポリマーの重量(PDW)は0.28g/L、得られたポリマーの数平均分子量は156,000であった。

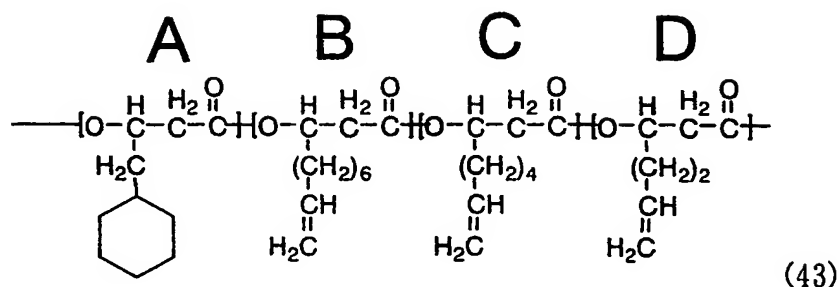
【0363】

[実施例7]

実施例3で用いたYN2株をシュードモナス ジェッセニイ P161株に、ポリペプトンをグルタミン酸ナトリウムに変更した以外は実施例3と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの構造決定を、実施例1と同様に¹H-NMR及び¹³C-NMRによって行ったところ、以下の化学式(43)に示すユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(A+その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアлкаノ酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアлка-5-エン酸): B+C+D=88:12)であることが確認された。¹³C-NMRにより、Bのユニット即ち3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットと、Cのユニット即ち3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニットと、Dのユニット即ち3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットの両方が含まれていることは確認されたが、BユニットとCユニットとDユニットの比率は不明であった。

【0364】

【化 238】



【0365】

ポリマーの分子量は、実施例 1 と同様に GPC により測定した。

【0366】

得られたポリマーの重量(PDW)は0.38g/L、得られたポリマーの数平均分子量は145,000であった。

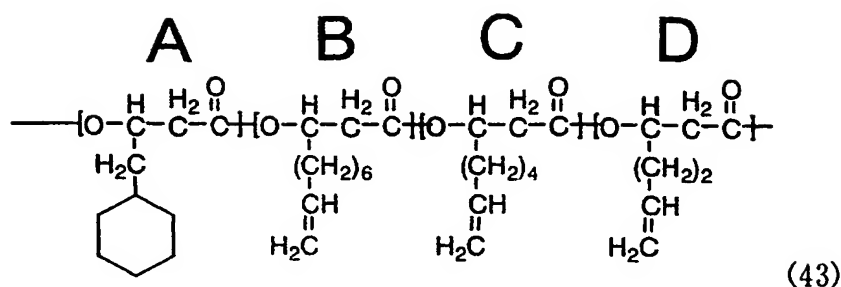
【0367】

【実施例 8】

実施例 3 で用いた YN 2 株をシュードモナス ジェッセニイ P161 株に、0.5% のポリペプトンを 0.1% のノナン酸に変更した以外は実施例 3 と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの構造決定を、実施例 1 と同様に ^1H -NMR 及び ^{13}C -NMR によって行ったところ、以下の化学式(43)に示すユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(A+その他(炭素数 4~12 の直鎖 3-ヒドロキシアлкаノ酸及び炭素数 10 若しくは 12 の 3-ヒドロキシアлка-5-エン酸):B+C+D=80:20)であることが確認された。 ^{13}C -NMR により、B のユニット即ち 3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットと、C のユニット即ち 3-ヒドロキシ-8-ノネン酸ユニットと、D のユニット即ち 3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸ユニットの両方が含まれていることは確認されたが、B ユニットと C ユニットと D ユニットの比率は不明であった。

【0368】

【化 2 3 9】



【0 3 6 9】

ポリマーの分子量は、実施例 1 と同様に GPC により測定した。

【0 3 7 0】

得られたポリマーの重量(PDW)は0.18g/L、得られたポリマーの数平均分子量は132,000であった。

【0 3 7 1】

[実施例 9]

500ml容振盪フラスコを20本用意し、各々についてポリペプトン(和光純薬)0.5wt%、5-フェノキシ吉草酸6mmol/L及び10-ウンデセン酸3.75mmol/Lを前記M9培地200mlに溶解し、500ml容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で8時間振盪培養したシュドモナス・チコリアイ YN2株の培養液を各々に2ml加え、30℃、64時間培養した。培養後、培養液を纏めて、遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、25℃で72時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを0.45μmメンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0 3 7 2】

得られたポリマーを秤量した結果、本例では、PHA1528mg(乾燥重量)が得られた。

【0373】

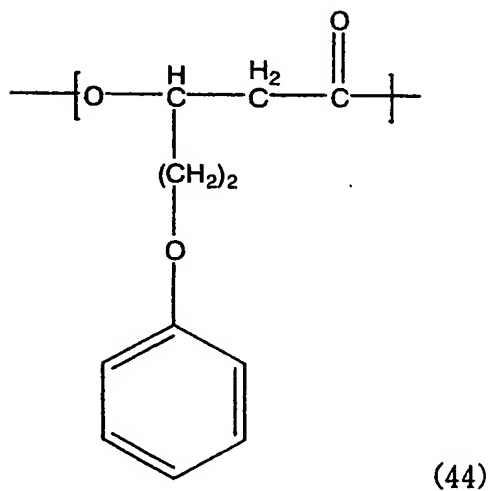
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=104000$ 、重量平均分子量 $M_w=231000$ であった。得られたポリマーの構造決定を、実施例1と同様に ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRによって行った。

【0374】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(44)に示す3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸、化学式(5)に示す3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式(6)に示す3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式(7)に示す3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

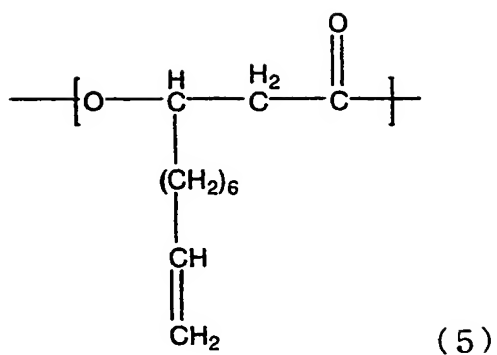
【0375】

【化240】



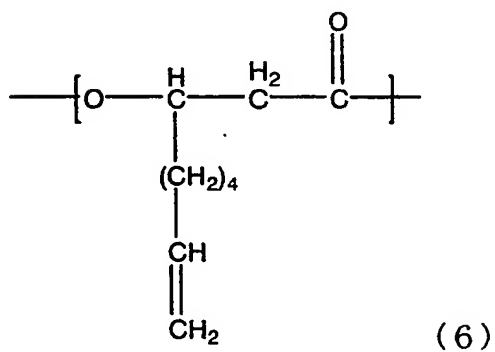
【0376】

【化 2 4 1】



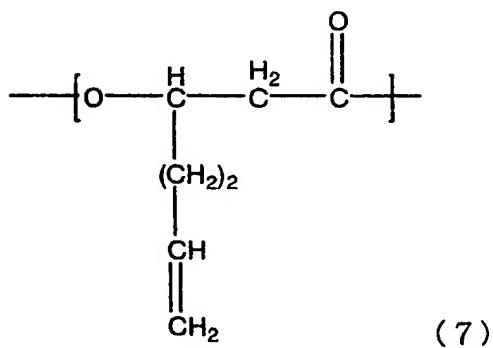
【0 3 7 7】

【化 2 4 2】



【0 3 7 8】

【化 2 4 3】



【0 3 7 9】

また、そのユニットの割合は¹H-NMR スペクトルより、3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸69mol%、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、3-ヒドロキシ-8

-ノネン酸、3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸の3つのユニット合計23mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)8mol%であることを確認した。

【0380】

ここで得られたポリヒドロキシアルカノートは、次の反応に利用した。

【0381】

ポリヒドロキシアルカノエート303mgを200ml容ナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン20mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸3ml、18-クラウン-6-エーテル300mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム241mgをゆっくり加えて、室温で20時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫酸水素ナトリウムを500mg加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。混合溶液中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これをメタノール100mlで洗浄し、更に純水100mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することで目的とするPHAを247mg得た。

【0382】

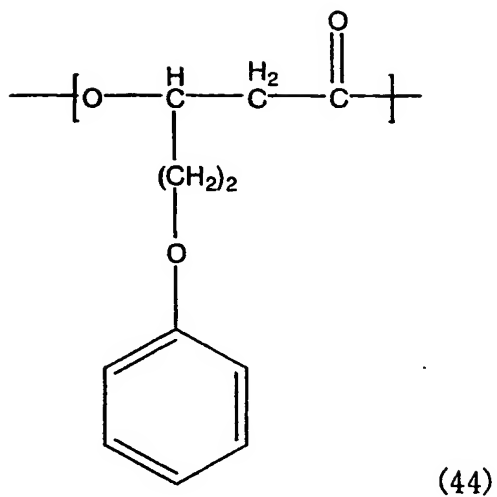
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=29400$ 、重量平均分子量 $M_w=102800$ であった。

【0383】

得られたポリマーの構造決定を、実施例1と同様に ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRによって行ったところ、その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(44)に示す3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸、化学式(45)に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式(46)に示す3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式(47)に示す3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

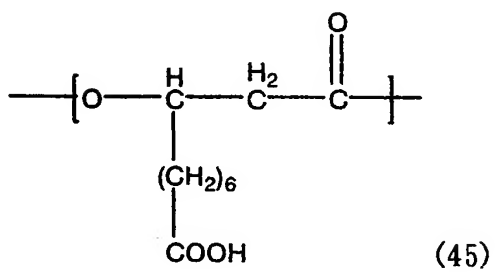
【0384】

【化 2 4 4】



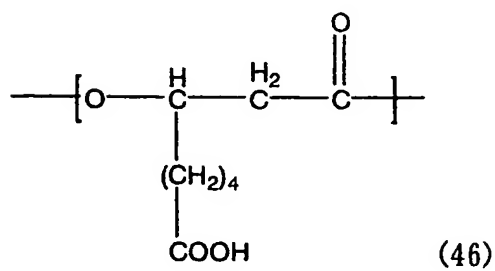
【0 3 8 5】

【化 2 4 5】



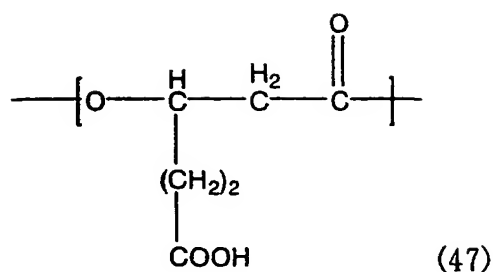
【0 3 8 6】

【化 2 4 6】



【0 3 8 7】

【化 2 4 7】



【0388】

更に、得られたPHAのユニットの割合を算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いたPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0389】

目的物であるPHA 50mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム3.5ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに0.63mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(東京化成)2mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを49mg得た。

【0390】

前述と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、ユニットの割合は、3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸83mol%、3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、3-ヒドロキシ-7-ヘプタン酸、3-ヒドロキシ-5-吉草酸の3つのユニット合計8mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)9mol%であることを確認した。

【0391】

[実施例10]

500ml容振盪フラスコを20本用意し、各々にポリペプトン(和光純薬)0.5wt%、4-シクロヘキシル酪酸6mmol/L及び10-ウンデセン酸3mmol/Lを前記M9

培地200mlに溶解し、500ml容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で8時間振盪培養したシュードモナス・チコリアイ YN2株の培養液を各々2ml加え、30℃、60時間培養した。培養後、培養液を纏めて、遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、25℃で72時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを0.45 μ mメンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0392】

得られたポリマーを秤量した結果、本例では、PHA1433mg(乾燥重量)が得られた。

【0393】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=143000$ 、重量平均分子量 $M_w=458000$ であった。

【0394】

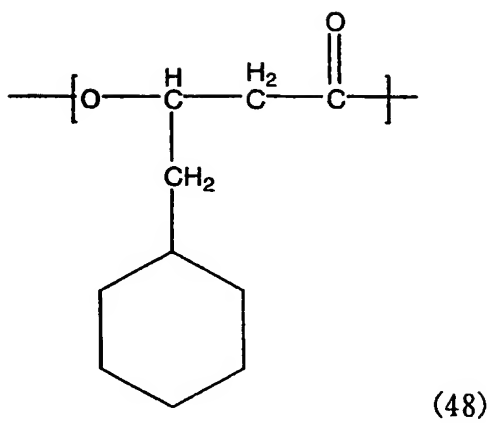
更に、得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0395】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(48)に示す3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸、化学式(5)に示す3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式(6)に示す3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式(7)に示す3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

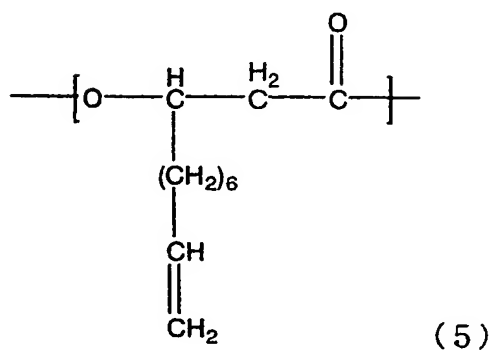
【0396】

【化 248】



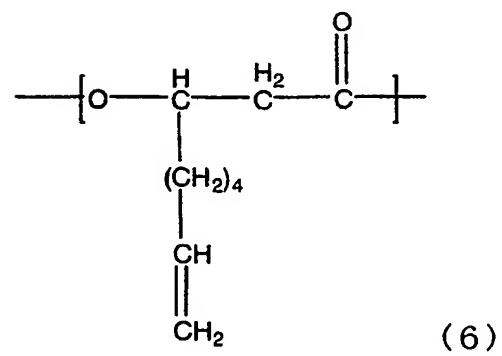
【0397】

【化 249】



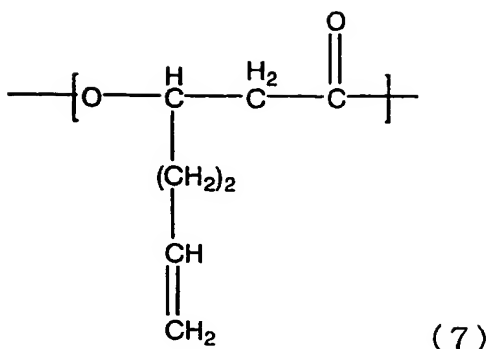
【0398】

【化 250】



【0399】

【化 251】



【0400】

また、そのユニットの割合は¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸の3つのユニット合計37mol%、3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)63mol%であることを確認した。

【0401】

ここで得られたポリヒドロキシアルカノートは、次の反応に利用した。

【0402】

ポリヒドロキシアルカノエート301mgを200ml容ナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン20mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸3ml、18-クラウン-6-エーテル541mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム430mgをゆっくり加えて、室温で20時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫酸水素ナトリウムを1000mg加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。混合溶液中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これをメタノール100mlで洗浄し、更に純水100mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することで目的とするPHAを184mg得た。

【0403】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-

H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=111800$ 、重量平均分子量 $M_w=272800$ であった。

【0404】

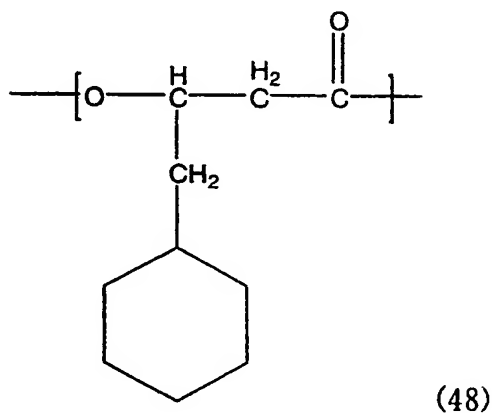
得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0405】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(48)に示す3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸、化学式(45)に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式(46)に示す3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式(47)に示す3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

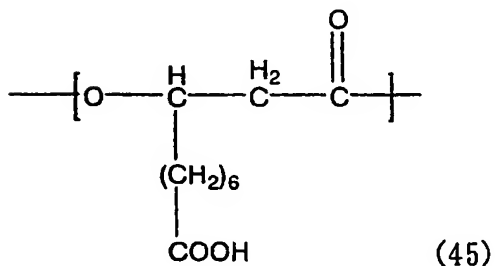
【0406】

【化252】



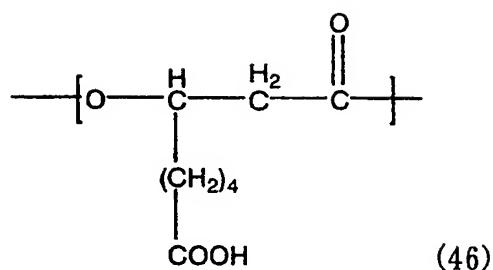
【0407】

【化253】



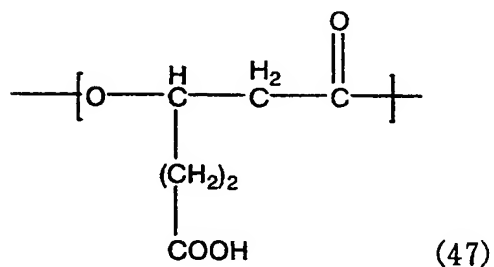
【0408】

【化254】



【0409】

【化255】



【0410】

更に、得られたPHAのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0411】

目的物であるPHA 30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.4mlを加えて溶解した。これに0.63mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(東京化成)0.9mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを31mg得た。

【0412】

前述と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、ユニットの割合は

、 ^1H -NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、3-ヒドロキシ-7-ヘプタン酸、3-ヒドロキシ-5-吉草酸の3つのユニット合計9 mol %、3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸及びその他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計91mol%であることを確認した。

【0413】

[実施例11]

2000ml容振盪フラスコを3本用意し、各々にポリペプトン(和光純薬)0.5wt% 5-(フェニルスルファニル)吉草酸4.8mmol/L及び10-ウンデセン酸2mmol/Lを前記M9培地1000mlに溶解し、2000ml容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で8時間振盪培養したシュードモナス・チコリアイ YN2株の培養液を各々10ml加え、30℃、38時間培養した。培養後、培養液を纏めて、遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、35℃で25時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを0.45 μm メンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0414】

得られたポリマーを秤量した結果、本例では、PHA1934mg(乾燥重量)が得られた。

【0415】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=430000$ 、重量平均分子量 $M_w=1500000$ であった。

【0416】

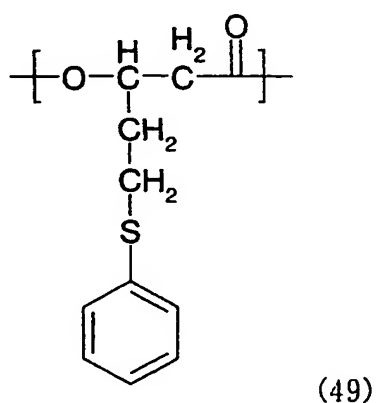
更に、得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。その ^1H -NMRスペクトルを図3に示す。

【0417】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(49)に示す3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸、化学式(5)に示す3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式(6)に示す3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式(7)に示す3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

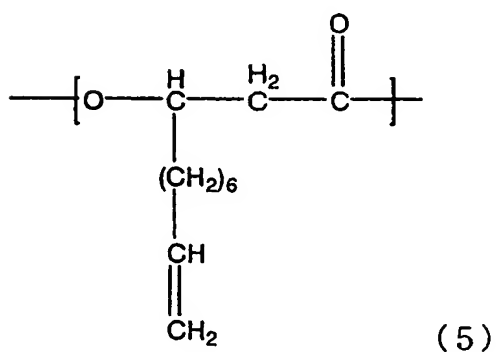
【0418】

【化256】



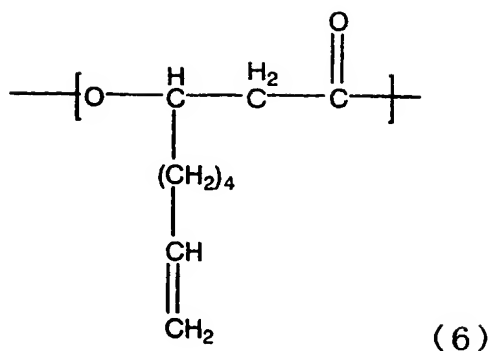
【0419】

【化257】



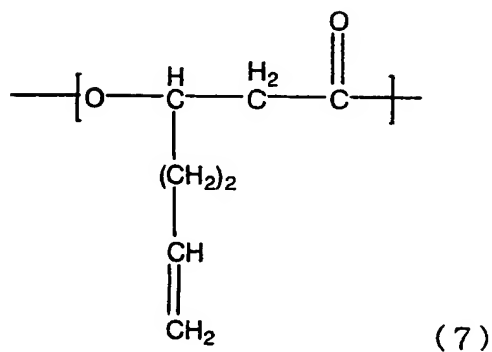
【0420】

【化 2 5 8】



【0 4 2 1】

【化 2 5 9】



【0 4 2 2】

また、そのユニットの割合は¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸78mol%、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸の3つのユニット合計19mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)3mol%であることを確認した。

【0 4 2 3】

ここで得られたポリヒドロキシアルカノートは、次の反応に利用した。
 ポリヒドロキシアルカノエート302mgを200ml容ナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン20mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸3ml、18-クラウン-6-エーテル1154mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム917mgをゆっくり加えて、室温で19時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫

酸水素ナトリウムを3010mg加えた。その後、1.0N塩酸により液性を $\text{pH}=1$ にした。混合溶液中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これをメタノール100mlで洗浄し、更に純水100mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することで目的とするPHAを311mg得た。

【0424】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=62000$ 、重量平均分子量 $M_w=260000$ であった。

【0425】

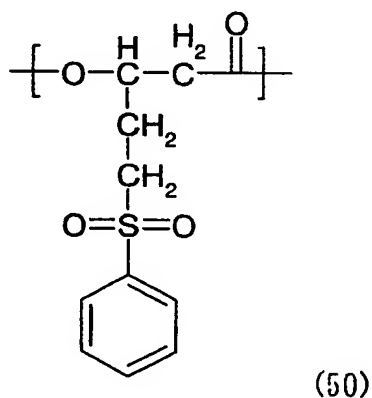
得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。その ^1H -NMRスペクトルを図4に示す。

【0426】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(50)に示す3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸、化学式(45)に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式(46)に示す3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式(47)に示す3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

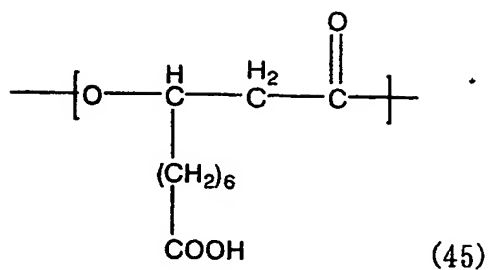
【0427】

【化260】



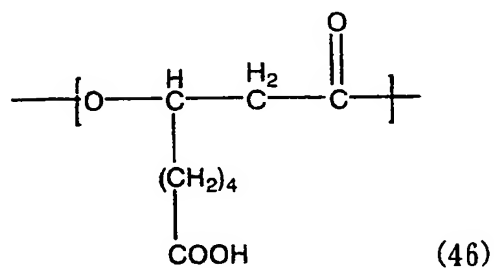
【0428】

【化261】



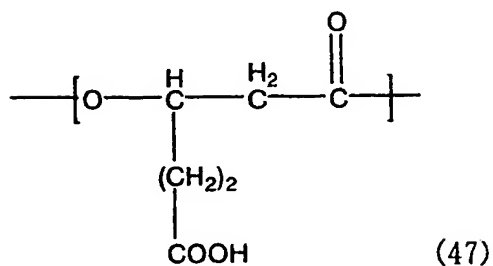
【0429】

【化262】



【0430】

【化263】



【0431】

更に、得られたPHAのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0432】

目的物である PHA 30mg を 100ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1ml、メタノール 0.7ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 (Aldrich) 0.5ml を加えて、室温で 30 分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することで PHA を 31mg 得た。

【0433】

前述と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、ユニットの割合は、 ^1H -NMR スペクトルより、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸 89mol%、3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、3-ヒドロキシ-7-ヘプタン酸、3-ヒドロキシ-5-吉草酸の 3 つのユニット合計 8 mol%、その他(炭素数 4 ~ 12 の直鎖 3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数 10 若しくは 12 の 3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計 3 mol% であることを確認した。

【0434】

【発明の効果】

本発明の方法により、新規ポリヒドロキシアルカノエート共重合体である、側鎖にビニル基を有するユニットと、側鎖にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のいずれかを有する残基を含むユニットとを分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体が提供された。

【0435】

また、PHA の生産性が高く、ビニル基を有する側鎖のユニット比を制御でき、さらに生産される PHA の物性を制御し得る PHA の製造方法が提供された。本発明により、側鎖末端にカルボキシル基を有するモノマーユニットと側鎖にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造といった直鎖アルキル基以外の置換基を導入した PHA 「unusual PHA」とのポリヒドロキシアルカノエート共重合体とその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で取得されたポリエステルの ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 2】

実施例 2 で取得されたポリエステルの ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 3】

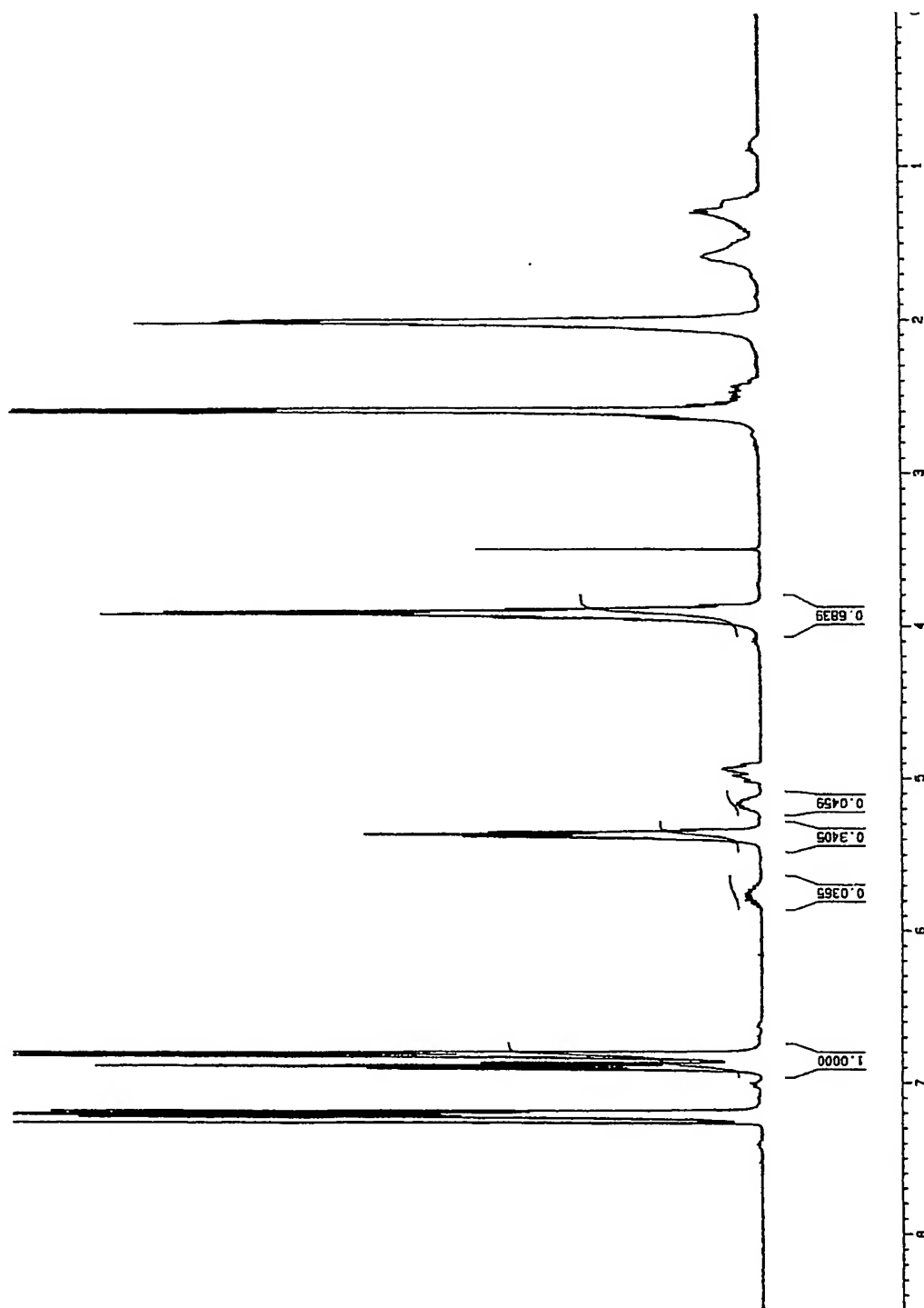
実施例 11 で取得された化学式 (49) に示す 3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸、化学式 (5) に示す 3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式 (6) に示す 3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式 (7) に示す 3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 4】

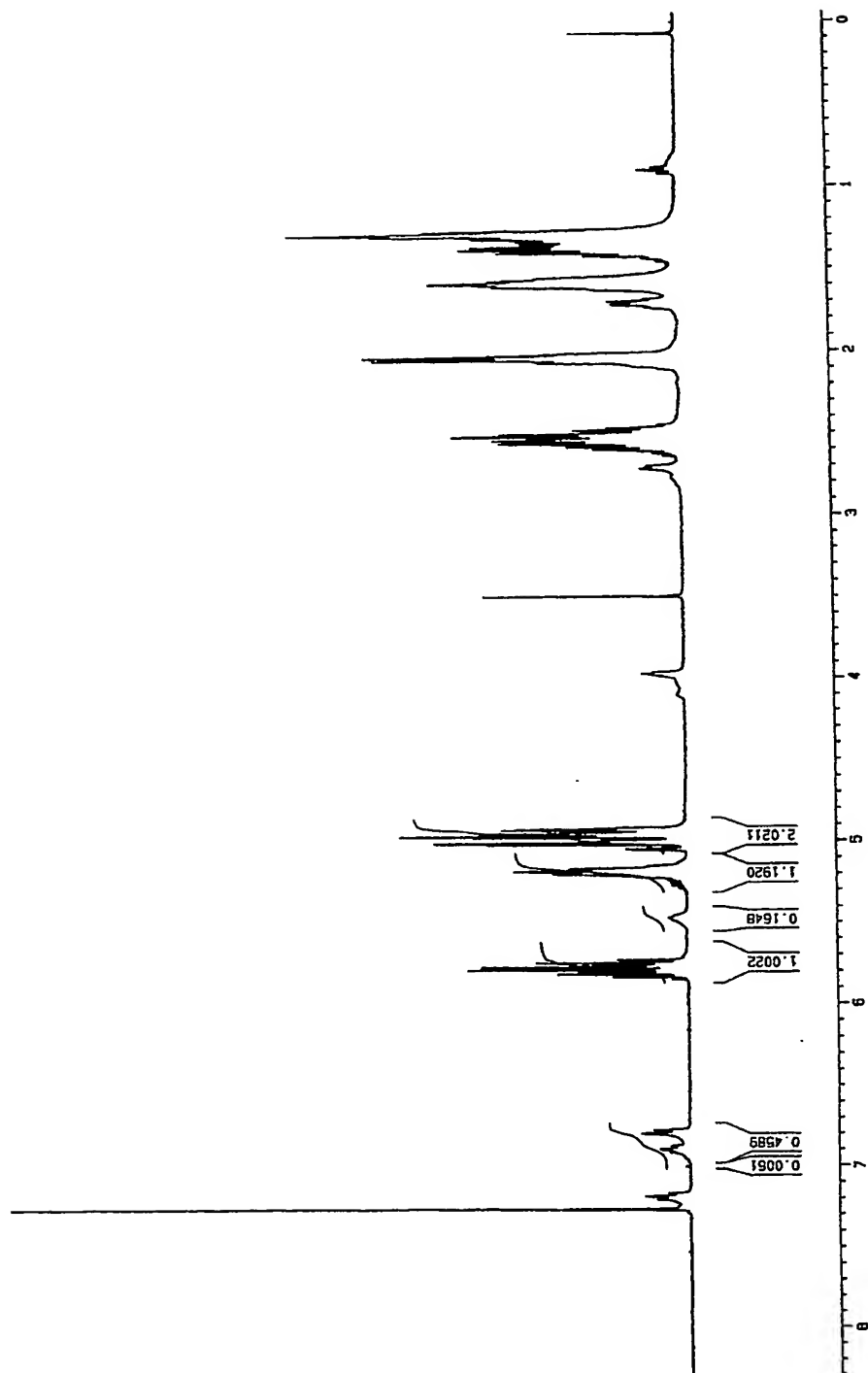
実施例 11 で取得された化学式 (50) に示す 3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸、化学式 (45) に示す 3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式 (46) に示す 3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式 (47) に示す 3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【書類名】 図面

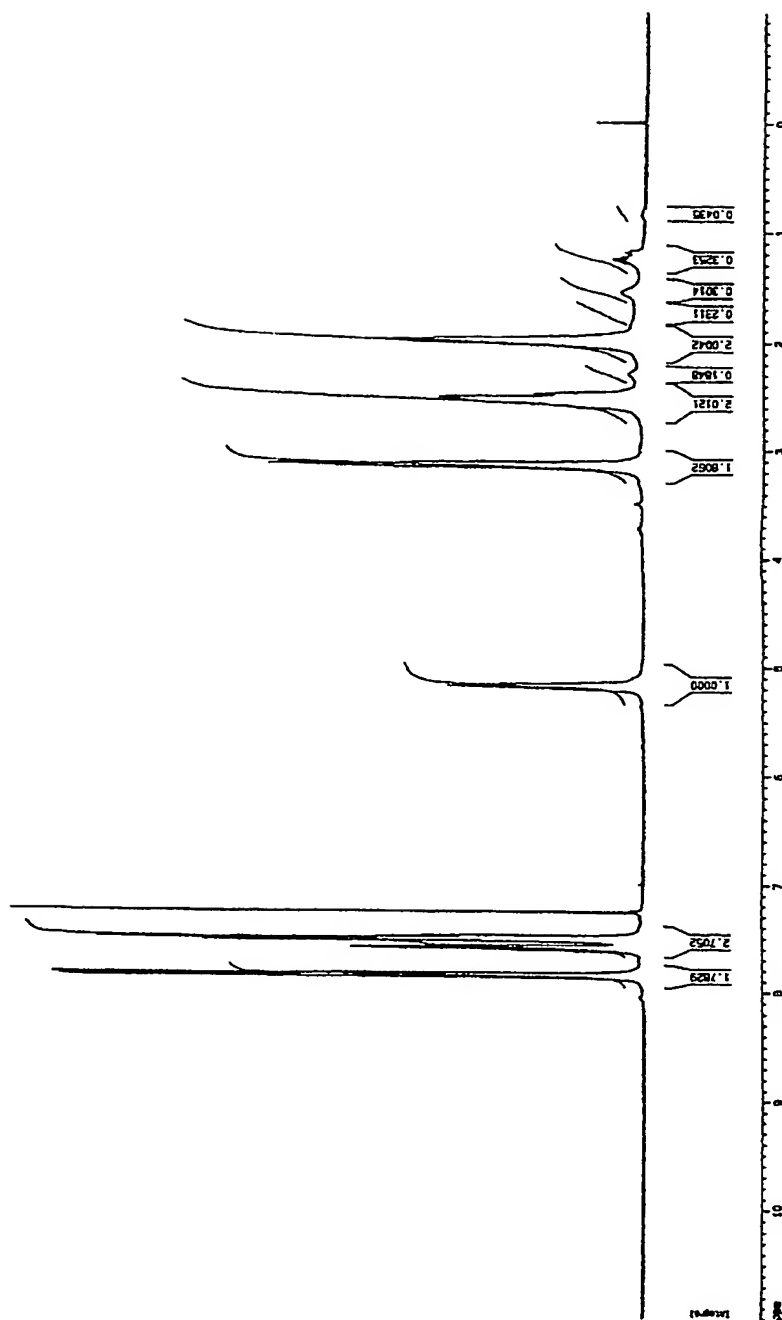
【図 1】



【図 2】



【図 4】



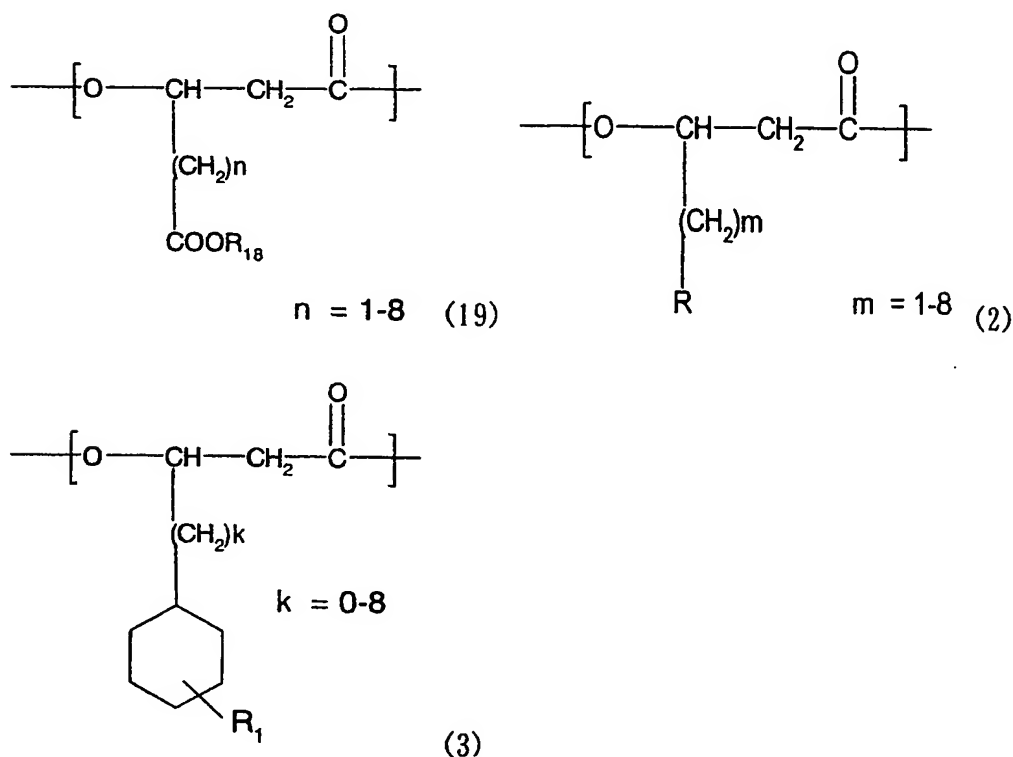
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活性基を有するPHAの微生物による生産性が高く、活性基を有する側鎖のエット比を制御でき、さらにポリマーとしての応用が制限されないように物性を任意に制御し得るようなPHA及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシル酸を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)もしくは(3)に示すエットを少なくとも分子中に同時に含むPHA共重合体。対応するビニル基またはアルコシカルボニル基を有する前駆PHA共重合体とその微生物による生合成方法。さらに前駆PHA共重合体からの目的PHA共重合体の製造方法。

【化1】



(k, m, nは整数; R₁₈は、H、NaまたはK; R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基; Rはフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる; 各エット毎に独立)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 2 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社